

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일  
2019년 12월 19일 (19.12.2019) WIPO | PCT

WO 2019/240417 A1

(51) 국제특허분류: C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/11 (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  
C08K 5/12 (2006.01) C08K 5/1515 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/006637

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일: 2019년 6월 3일 (03.06.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2018-0067038 2018년 6월 11일 (11.06.2018) KR  
10-2019-0063854 2019년 5월 30일 (30.05.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김현규 (KIM, Hyun Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 문정주 (MOON, Jeong Ju); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정석호 (JEONG, Seok Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조윤기 (CHO, Yun Ki); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김주호 (KIM, Joo Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: PLASTICIZER COMPOSITION, AND RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a plasticizer composition which comprises cyclohexane-1,4-diester material, an epoxidized alkyl ester composition, and a citrate material, the plasticizer composition being environmentally friendly whilst having excellent stability and basic physical properties.

(57) 요약서: 본 발명은 사이클로헥산-1,4-디에스테르계 물질; 에폭시화 알킬 에스테르 조성물; 및 시트레이트계 물질을 포함하는 가소제 조성물에 관한 것으로서, 환경 친화적이면서, 안정성 및 기본 물성도 우수한 가소제 조성물을 제공하는 것이다.



WO 2019/240417 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물 기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]  
 [2] 본 발명은 2018.06.11에 출원된 한국 특허 출원 제10-2018-0067038호 및 2019.05.30에 출원된 한국 특허 출원 제10-2019-0063854호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.  
 [3] [기술분야]  
 [4] 본 발명은 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것으로서, 환경 친화적이면서, 안정성 및 기본 물성이 우수한 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

[5]

### 배경기술

- [6] 통상적으로 가소제는 알코올이 프탈산 및 아디프산과 같은 폴리카복시산과 반응하여 이에 상응하는 에스터를 형성한다. 또한 인체에 유해한 프탈레이트계 가소제의 국내외 규제를 고려하여, 테레프탈레이트계, 아디페이트계, 기타 고분자계 등의 프탈레이트계 가소제를 대체할 수 있는 가소제 조성물들에 대한 연구가 계속되고 있다.  
 [7] 한편, 고내열, 저가열감량을 주요 요구 물성으로 하는 컴파운드 업종에서는 상기 요구 물성을 고려하여 적절한 가소제를 사용할 필요가 있다. 전선 및 케이블 용도의 PCV 컴파운드의 경우 해당 규격에서 요구되는 특성인 인장강도, 신율, 가소화 효율, 가열감량, 인장 및 신장 잔율 등에 따라 PVC 수지에 가소제, 안정제, 안료 등의 제 3의 물질을 혼용한다.  
 [8] 현재, 전선, 바닥재, 자동차 내장재, 필름, 호스 및 튜브 등 각종 압출, 사출, 카렌더링 및 컴파운드 업종에 사용하고 있는 범용제품으로는 디이소노닐프탈레이트(DINP) 또는 디이소데실프탈레이트(DIDP)등의 프탈레이트 제품이 범용적으로 사용되고 있다.  
 [9] 하지만, 이러한 프탈레이트 제품은 제품의 용도에 따라 사용이 규제되거나 혹은 규제가 필요한 물질들이며, 이러한 시장의 요구를 만족하기 위하여 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트(DOTP 또는 DEHTP)등의 비프탈레이트 제품이 범용으로 사용되고 있으나, 품질적인 측면에서 개선이 요구되고 있다.  
 [10] 이러한 환경 이슈 및 기존제품 대비 동등수준 이상의 품질 개선 요구에 맞추어, 친환경성을 기본으로 하면서 기존 제품의 품질을 개선할 수 있는 신제품에 대한 개발이 필요한 실정이며, 이러한 요구에 맞추어 상기 범용 제품보다 우수한 물성을 가지면서, 환경 친화적인 신규 가소제 조성물 제품을 개발함으로써, 환경

문제에서 자유롭고 품질적인 측면에서 우수한 염화비닐계 수지 조성물을 확보하기 위한 연구가 진행 중이다.

[11]

**발명의 상세한 설명**

**기술적 과제**

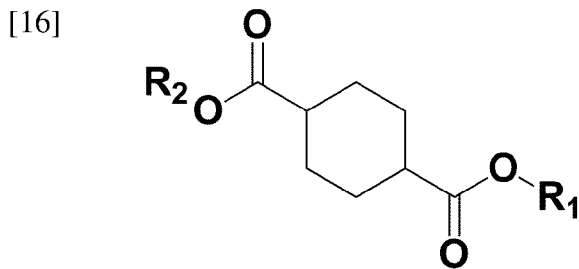
[12] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 도출된 것으로, 수지 조성물의 가소제로서 사용시 가소화 효율, 가열감량, 내광성, 열안정성 및 이행성 등의 물성을 우수한 수준으로 향상시킬 수 있는 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물을 제공하고자 한다.

[13]

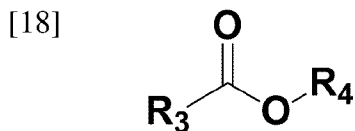
**과제 해결 수단**

[14] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로hexan-1,4-디에스터계 물질; 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 에폭시화 알킬 에스터 조성물; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 시트레이트계 물질을 포함하는 가소제 조성물을 제공한다:

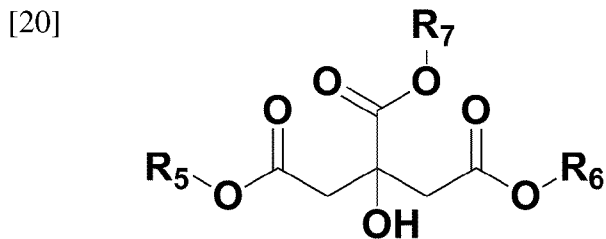
[15] [화학식 1]



[17] [화학식 2]



[19] [화학식 3]



[21]

[22] 상기 화학식 1 내지 화학식 3에서,  
 [23] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 8인 알킬기이고,  
 [24] R<sub>3</sub>는 1 이상의 에폭시기를 포함하는 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고,  
 [25] R<sub>4</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 4 내지 10의 알킬기이다.

[26]

[27] 또한, 본 발명은 수지 100 중량부; 및 상기 가소제 조성물 5 내지 150 중량부를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

[28]

### 발명의 효과

[29] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은, 수지 조성물에 사용하여 가소화 효율, 가열감량, 내광성 및 내열성 등의 물성을 우수한 수준으로 개선시킬 수 있는 가소제 조성물을 제공할 수 있다.

[30]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[32] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[33]

[34] 본 명세서에서 사용된 화합물 명칭은 관용적으로 사용되는 명칭일 수 있고, 각 화합물에 특징적으로 결합되는 치환기에 따라 명명한 것으로서, 관용 명칭에 해당되지 않는 화합물 명칭이더라도 화학식의 구조에서 표현되는 치환기에 따라 명명된 것으로 이해될 수 있다.

[35]

[36] 본 명세서에서 사용된 “알킬기”는 특별한 언급이 없는 한 탄소수의 제한 외에 다른 제한을 두지는 않으며, 직쇄형 또는 분지쇄형인 것으로 이해될 수 있다.

[37]

[38] 본 발명에서 요오드가는 ASTM D5768-02에 의거하여 측정할 수 있다.

[39]

[40] 본 발명에서 옥시란 함유율은 ASTM D1652-04에 의거하여 측정할 수 있다.

[41]

[42] 본 명세서에서 “스트레이트 염화비닐 중합체”란 용어는, 염화비닐 중합체의 종류 중 하나로서, 현탁 중합 또는 벌크 중합 등을 통해 중합된 것을 의미할 수 있고, 수십 내지 수백 마이크로미터 크기를 가지는 다량의 기공이 분포된 다공성 입자의 형태를 갖고 응집성이 없으며 흐름성이 우수한 중합체를 말한다.

[43]

본 명세서에서 “페이스트 염화비닐 중합체”란 용어는, 염화비닐 중합체의 종류 중 하나로서, 미세현탁 중합, 미세시드 중합, 또는 유화 중합 등을 통해 중합된 것을 의미할 수 있고, 수십 내지 수천 나노미터 크기를 가지는 미세하고 치밀한 기공이 없는 입자로서 응집성을 갖고 흐름성이 열악한 중합체를 말한다.

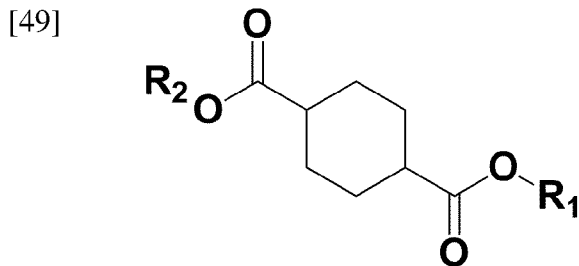
[44] ‘포함하는’, ‘가지는’이란 용어 및 이들의 파생어는, 이들이 구체적으로 개시되어 있든지 그렇지 않든지 간에, 임의의 추가의 성분, 단계 또는 절차의 존재를 배제하도록 의도된 것은 아니다. 어떠한 불확실함도 피하기 위하여, ‘포함하는’이란 용어의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 반대로 기술되지 않는 한, 중합체든지 또는 그 밖의 다른 것이든지 간에, 임의의 추가의 첨가제, 보조제, 또는 화합물을 포함할 수 있다. 이와 대조적으로, ‘로 본질적으로 구성되는’이란 용어는, 조작성에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 기타 성분, 단계 또는 절차를 임의의 연속하는 설명의 범위로부터 배제한다. ‘로 구성되는’이란 용어는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다.

[45]

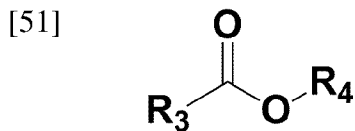
[46] **1. 가소제 조성물**

[47] 본 발명의 일실시예에 따른 가소제 조성물은 1) 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질; 2) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 에폭시화 알킬 에스터 조성물; 및 3) 하기 화학식 3으로 표시되는 시트레이트계 물질을 포함한다:

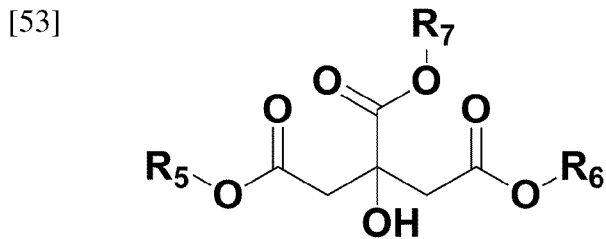
[48] [화학식 1]



[50] [화학식 2]



[52] [화학식 3]



[54]

[55] 상기 화학식 1 내지 화학식 3에서,  
 [56] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 8인 알킬기이고,  
 [57] R<sub>3</sub>는 1 이상의 에폭시기를 포함하는 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고,  
 [58] R<sub>4</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 4 내지 10의 알킬기이다.

[59]

[60] 이 하, 본 발명의 일실시예에 따른 가소제 조성물의 구성 요소들에 대하여 상세하게 설명한다.

[61]

[62] 1) 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질

[63] 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질은 상기 화학식 1로 표시되며, 가소제 조성물에 환경 친화적인 특성과 우수한 안정성을 부여해줄 수 있다. 또한, 가소제 조성물의 가소화 효율, 내광성 및 흡수속도 등의 가공 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[64]

[65] 사이클로헥산에서 디에스터기의 결합 위치가 1, 4 위치가 아닐 경우, 가소화 효율 및 가열감량 등이 열악해지는 문제점이 발생한다.

[66]

[67] 상기 화학식 1에서  $R_1$  및  $R_2$ 가 탄소수 9 이상의 알킬기일 경우 가소화 효율 및 이행성 등이 열악해지며, 탄소수 7 이하의 알킬기일 경우에는 가열감량의 현저한 저하로 인해 수지와 가공 중 휘발 성분이 많아지게 되고 이로 인해 대기오염의 문제를 야기시킬 수 있다.

[68]

[69] 상기 화학식 1에서  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 n-옥틸기, 이소옥틸기 및 2-에틸헥실기로 이루어진 군에서 선택되는 1종일 수 있고, 서로 같거나 다를 수 있다.

[70]

상기 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질은 디옥틸 사이클로헥산-1,4-디카르복시레이트 또는 디(2-에틸헥실) 사이클로헥산-1,4-디카르복시레이트일 수 있다.

[71]

[72] 상기 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질은 상기 가소제 조성물의 총 중량에 대하여, 10 내지 90 중량%, 20 내지 90 중량% 또는 30 내지 80 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 30 내지 80 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 가소화 효율, 가열감량, 내광성 및 인장강도, 신율 등의 기계적 물성이 양호한 수지 조성물을 제공할 수 있는 이점이 있다.

[73]

[74] 상기 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질을 직접 제조하는 경우, 사이클로헥산-1,4-디카르복시산 또는 이의 유도체와 알코올을 직접 에스터화 반응 또는 트랜스 에스터화 반응시켜 제조할 수 있다.

[75]

[76] 상기 사이클로헥산-1,4-디카르복시산의 유도체는 사이클로헥산-1,4-디카르복시산의 무수물 및 상기 사이클로헥산-1,4-디카르복시산의 알킬에스터로 이루어진 군에서 선택되는 1종

이상일 수 있다. 상기 알킬에스터는 탄소수 1 내지 6의 알킬에스터일 수 있다.

[77]

[78] 상기 알코올은 탄소수 8인 알킬 알코올이다.

[79]

[80] 상기 직접 에스터화 반응으로 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질을 제조할 경우, 상기 사이클로헥산-1,4-디카르복시산 또는 이의 유도체 1 몰에 대하여, 상기 알코올이 2 내지 10 몰, 2 내지 8 몰, 2 내지 6 몰 또는 2 내지 5 몰로 이용될 수 있고, 이 중 2 내지 5 몰로 이용되는 것이 바람직하다.

[81]

[82] 상기 직접 에스터화 반응은 촉매 존재 하에 수행될 수 있으며, 상기 촉매는 무기산, 유기산 및 루이스산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[83] 상기 무기산은 황산, 염산 및 인산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[84] 상기 유기산은 p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 부탄술폰산 및 알킬 황산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[85] 상기 루이스산은 알루미늄 유도체(산화알루미늄, 수산화알루미늄), 주석 유도체(C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 지방산 주석, 산화주석, 수산화주석), 티타늄 유도체(C<sub>3</sub> 내지 C<sub>8</sub>의 테트라알킬 티타네이트, 산화티타늄, 수산화티타늄), 납 유도체(산화납, 수산화납) 및 아연 유도체(산화아연, 수산화아연)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[86]

[87] 상기 촉매가 균일 촉매인 경우 상기 사이클로헥산-1,4-디카르복시산 또는 이의 유도체와 알코올의 합 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 5 중량부 또는 0.01 내지 3 중량부로 이용될 수 있고, 이 중 0.01 내지 3 중량부로 이용되는 것이 바람직하다.

[88]

[89] 상기 촉매가 불균일 촉매인 경우 사이클로헥산-1,4-디카르복시산 또는 이의 유도체와 알코올의 합 100 중량부에 대하여, 5 내지 200 중량부 또는 5 내지 100 중량부로 이용될 수 있고, 이 중 5 내지 200 중량부로 이용되는 것이 바람직하다.

[90]

[91] 상기 직접 에스터화 반응은 100 내지 280 °C, 130 내지 250 °C 또는 150 내지 230 °C에서 수행될 수 있으며, 이 중 150 내지 230 °C에서 수행되는 것이 바람직하다.

[92]

[93] 상기 직접 에스터화 반응은 3 내지 30 시간 또는 3 내지 25 시간 동안 수행될 수 있으며, 이 중 3 내지 25 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[94]

[95] 한편, 상기 트랜스 에스터화 반응으로 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질을 제조할 경우, 상기

사이클로헥산-1,4-디카르복시산의 유도체와 알코올의 트랜스 에스터화 반응으로 제조될 수 있다.

[96]

[97] 상기 사이클로헥산-1,4-디카르복시산의 유도체는 사이클로헥산-1,4-디카르복시산의 알킬에스터일 수 있고, 바람직하게는 반응 생성물의 분리가 용이할 수 있도록 사이클로헥산-1,4-디카르복시산의 메틸 에스터를 사용할 수 있다.

[98]

[99] 상기 사이클로헥산-1,4-디카르복시산의 유도체 1 몰에 대하여, 상기 알코올이 2 내지 10 몰, 2 내지 8 몰, 2 내지 6 몰 또는 2 내지 5 몰로 이용될 수 있고, 이 중 2 내지 5 몰로 이용되는 것이 바람직하다.

[100]

[101] 상기 트랜스 에스터화 반응은 촉매 존재 하에서 수행될 수 있으며, 이 경우, 반응시간이 단축될 수 있다.

[102] 상기 촉매는 루이스산 및 알칼리 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[103] 상기 루이스산은 직접 에스터화 반응의 설명에서 기재한 바와 같다.

[104] 상기 알칼리 금속은 나트륨알콕시드, 칼륨알콕시드, 수산화나트륨 및 수산화칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[105]

[106] 상기 촉매가 상기 사이클로헥산-1,4-디카르복시산의 유도체와 알코올의 합 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 5 중량부 또는 0.01 내지 3 중량부로 이용될 수 있고, 이 중 0.01 내지 3 중량부로 이용되는 것이 바람직하다.

[107]

[108] 상기 트랜스 에스터화 반응은 120 내지 250 °C, 135 내지 230 °C 또는 140 내지 220 °C에서 수행될 수 있으며, 이 중 140 내지 220 °C에서 수행되는 것이 바람직하다.

[109] 상기 트랜스 에스터화 반응은 0.5 내지 10 시간 또는 0.5 내지 8 시간 동안 수행될 수 있으며, 이 중 0.5 내지 8 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[110]

[111] 상기 직접 에스터화 반응 또는 트랜스 에스터화 반응은 반응에 의해 생성되는 물 또는 메탄올 등의 저급 알코올의 유출을 촉진하기 위하여, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 사이클로헥산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 추가로 투입할 수 있으며, 동일 목적으로 상업적으로 사용 가능한 질소 등을 비말동반으로 사용할 수 있다.

[112]

[113] 상기 직접 에스터화 반응 또는 트랜스 에스터화 반응으로 제조된 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질은 별도의 후처리를 수행함으로써 정제될 수

있다. 상기 후처리는 촉매의 불활성화 처리(중화 처리, 염기 처리), 수세 처리, 증류(감압 또는 탈수 처리) 및 흡착 정제 처리로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[114]

[115] 위와 같은 제조 방법과 달리 디알킬 테레프탈레이트계 물질을 금속 촉매의 존재 하에 수소화 반응시킴으로써 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질로 변환하는 단계를 포함하는 제조방법이 적용될 수 있다.

[116] 상기 수소화 반응 단계는 금속 촉매의 존재 하에, 수소를 첨가하여 테레프탈레이트의 벤젠 고리의 방향성을 제거하는 반응으로서, 일종의 환원 반응일 수 있다.

[117] 상기 수소화 반응은 금속 촉매의 존재 하에서 상기 테레프탈레이트계 물질과 수소를 반응시켜 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질을 합성하는 것으로, 그 반응조건은 벤젠에 치환되어 있는 카르보닐기에는 영향을 주지 않으면서 벤젠 고리만을 수소화시킬 수 있는 통상적인 반응조건을 모두 포함할 수 있다.

[118] 상기 수소화 반응은 에탄올 등과 같은 유기용매를 더 포함하여 실시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 촉매로는 일반적으로 벤젠 고리를 수소화하는데 사용되는 Rh 촉매, Pt 촉매, Pd 촉매 등을 사용할 수 있으나, 상기와 같은 수소화 반응이 가능한 것이면 이에 제한되지 않는다.

[119]

[120] **2) 에폭시화 알킬 에스터 조성물**

[121] 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 상기 화학식 2로 표시되고, 가소제 조성물에 친환경적이면서, 가소화 효율, 내광성 및 내열성을 보다 개선할 수 있다.

[122]

[123] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물이 가소제 조성물에 적용될 경우, 요오드가와 옥시란 함유율이 중요한 요소가 될 수 있다. 특히, 친환경 특성이 필수적인 식품용 포장재 등에 포함되는 가소제 조성물인 경우, 요오드가와 옥시란 함유율이 가소제 특성에 큰 영향을 줄 수 있다.

[124] 상기 요오드가는 분자 내 존재하는 이중 결합의 함유량을 나타내는 것으로서, 상기 이중 결합의 함유량은 식물성 오일의 에폭시화 또는 지방산 알킬 에스터의 에폭시화 등 에폭시화 반응이 수행된 후 잔존하고 있는 이중 결합의 함유량일 수 있다.

[125] 또한, 상기 옥시란 함유율은 상기 R<sub>3</sub>으로 표시되는 치환기가 함유하고 있는 에폭시기의 수에 따라 변화될 수 있다.

[126] 즉, 상기 요오드가 및 옥시란 함유율은 에폭시화가 어느 정도 수행되었는지에 대한 지표일 수 있어서, 서로 일정 부분 연관될 수 있으며, 이론적으로는 서로 반비례하는 관계가 될 수 있다.

[127] 그러나, 실질적으로 식물성 오일이나 지방산 알킬 에스터의 이중 결합은

물질마다 다양할 수 있으므로 상기 두 파라미터는 정확하게 반비례 관계 또는 트레이드 오프(trade off) 관계를 형성하는 것은 아니며, 두 물질 사이에서 요오드가가 더 높은 물질이 옥시란 함유율도 동시에 더 높을 수도 있다. 따라서, 친환경적인 식품용 포장재에 사용되는 가소제 조성물에는 에폭시화 지방산 알킬 에스터계 물질의 요오드가 및 옥시란 함유율이 후술한 범위를 만족하는 것을 적용하는 것이 바람직할 수 있다.

[128]

[129] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 요오드가가 3.5 I<sub>2</sub>g/100 g (이하, 단위 “I<sub>2</sub> g/100 g” 생략) 미만, 3.2 이하, 또는 3.0 이하일 수 있고, 이 중 3.0 이하가 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 가소제 조성물의 색상이 식품용 포장재로 사용하기 적합하고, 인장 강도와 신율 등의 기계적 물성도 함께 개선될 수 있다.

[130]

[131] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 옥시란 함유율(Oxirane Content, O.C.)이 3.5 % 이상, 4.0 % 이상, 4.2 % 이상, 또는 4.5 % 이상일 수 있고, 이 중 4.5 %가 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 가소제 조성물과 수지와와의 상용성이 개선되며, 이를 통해 이행성 및 가공성이 개선될 수 있으며, 인장 강도와 신율 등의 기계적 물성도 함께 개선될 수 있다.

[132]

[133] 상기 에폭시화 알킬 에스터 화합물은 요오드가와 옥시란 함유율을 통해서 품질을 예측할 수 있으며, 이의 지표로 옥시란 인덱스(Oxirane Index, O.I.)가 활용될 수 있다. 일반적으로 옥시란 인덱스는 1.0 이상, 1.5 이상 또는 2.0 이상일 수 있고, 이 중 2.0 이상이 바람직하다.

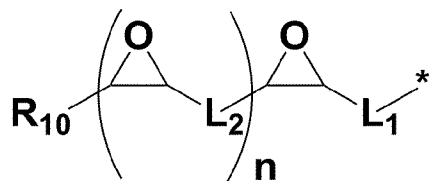
[134]

[135] 상기 ‘옥시란 인덱스’는 상기 에폭시화 지방산 알킬 에스터 화합물의 요오드가에 대한 옥시란 함유율의 비율로서, 에폭시화 반응으로 에폭시화된 이중 결합과 반응하지 않은 잔존 이중 결합의 비율일 수 있다.

[136]

[137] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 에폭시화 지방산 알킬 에스터(epoxidized Fatty Acid Alkyl Ester, eFAAE)를 1 이상 포함하는 것일 수 있고, 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이 1 이상 포함될 수 있다.

[138] 상기 R<sub>3</sub>는  로 표시될 수 있으며, L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각



탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, R<sub>10</sub>은 탄소수 1 내지 19의 알킬기, n은 0 내지 5일 수 있고, 여기서, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> 및 R<sub>10</sub>의 탄소수의 합은 8 내지 20이다. 바람직하게는 상기 L<sub>1</sub>는 탄소수 5 내지 10의 알킬렌기이고, L<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R<sub>10</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[139] 상기 R<sub>4</sub>는 탄소수 4 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 9의 알킬기일 수 있고, 이 중 탄소수 4 내지 9의 알킬기가 바람직하다. 상기 R<sub>4</sub>가 탄소수 4 미만의 알킬기이면, 가소제 조성물의 이행성, 가열감량이 상당히 열악할 수 있고, 가공 중 휘발을 통한 대기 오염 발생 및 완제품의 인장강도 저하 등의 문제가 발생할 수 있다. 상기 R<sub>4</sub>가 탄소수 10 초과인 알킬기이면, 분자량이 너무 크기 때문에 가소화 효율이나 수지와와의 상용성 저하에 따른 이행성이 문제될 우려가 있다.

[140]

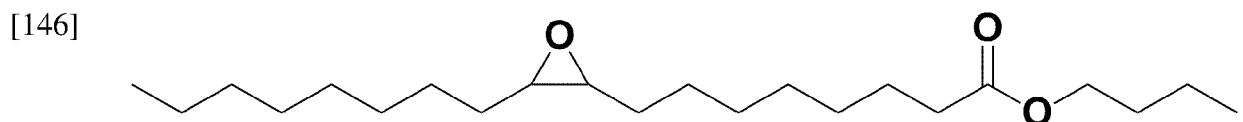
[141] 상기 R<sub>4</sub>는 부틸기(butyl, 약어로 B), 이소부틸기(isobutyl, 약어로 iB), 펜틸기(pentyl, 약어로 P), 이소펜틸기(isopentyl, 약어로 iP), 헥실기(hexyl, 약어로 Hx), 이소헥실기(isohexyl, 약어로 iHx), 헵틸기(heptyl, 약어로 Hp), 이소헵틸기(isoheptyl, 약어로 iHp), 옥틸기(octyl, 약어로 nO), 이소옥틸기(isooctyl, 약어로 iO), 2-에틸헥실기(2-ethylhexyl, 약어로 EH 또는 O), 노닐기(nonyl, 약어로 nN), 이소노닐기(isononyl, 약어로 iN), 6-메틸옥틸기(6-methyloctyl, 약어로 MO), 데실기(decyl, 약어로 D), 이소데실기(isodecyl, 약어로 iD) 및 2-프로필헵틸기(2-propylheptyl, 약어로 PH)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 부틸기, 이소부틸기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 이소노닐기 및 2-프로필헵틸기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[142] 여기서, 이소펜틸기의 구체적인 예로는 2-메틸부틸기를 들 수 있고, 이소헥실기의 구체적인 예로는 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기, 2,2-디메틸부틸기, 2,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸 등을 들 수 있다.

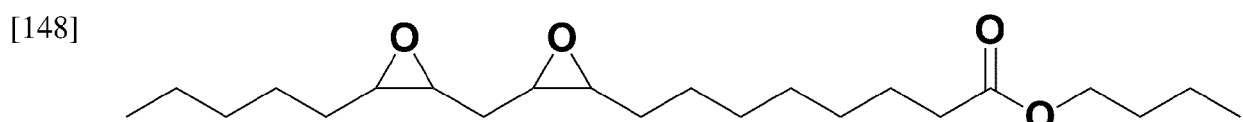
[143]

[144] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 하기 화학식 2-1 내지 2-18로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함할 수 있다:

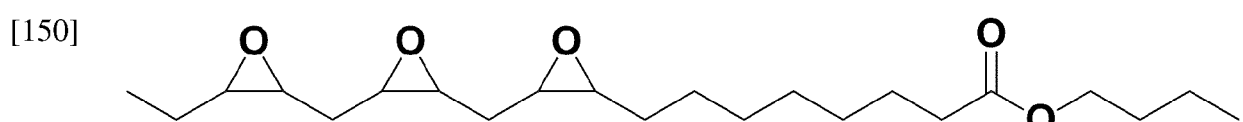
[145] <화학식 2-1>



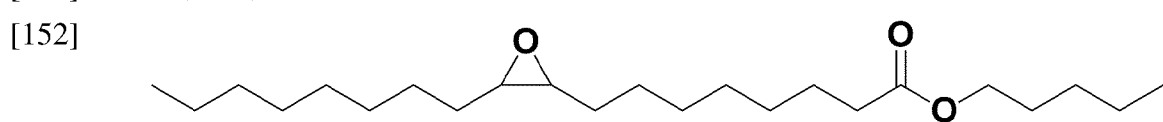
[147] <화학식 2-2>



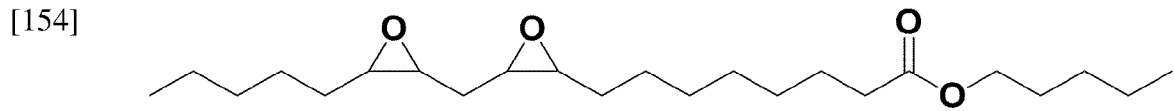
[149] <화학식 2-3>



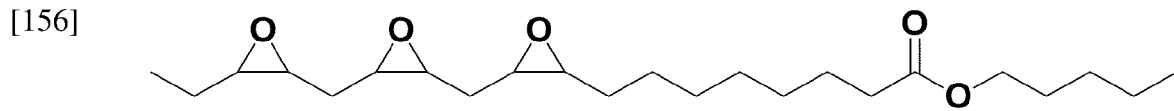
[151] <화학식 2-4>



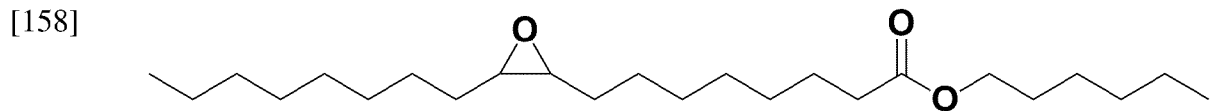
[153] <화학식 2-5>



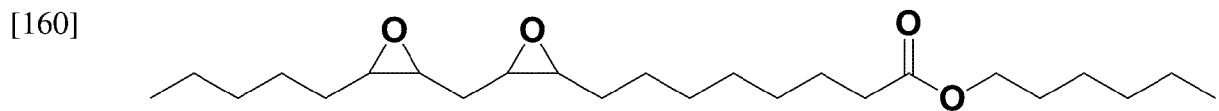
[155] <화학식 2-6>



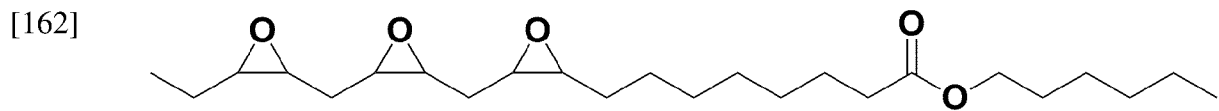
[157] <화학식 2-7>



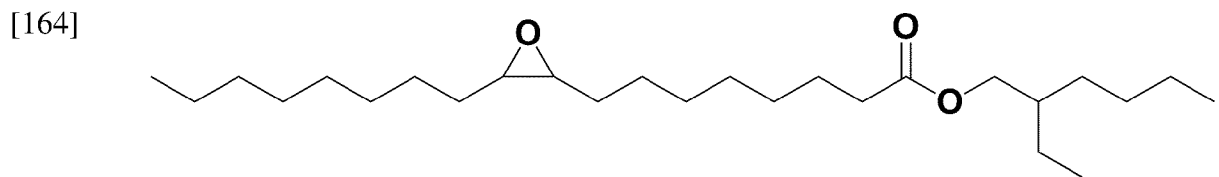
[159] <화학식 2-8>



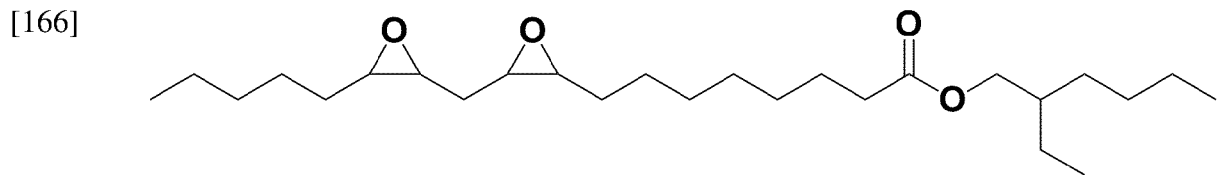
[161] <화학식 2-9>



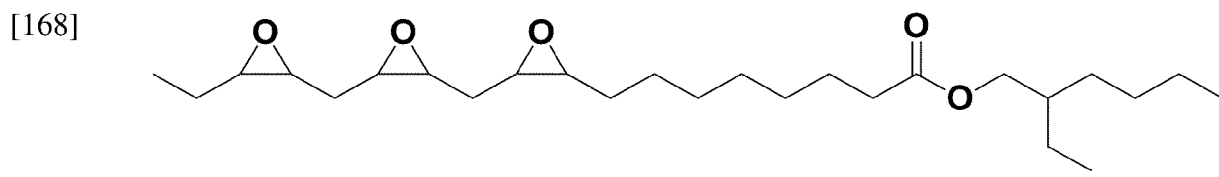
[163] <화학식 2-10>



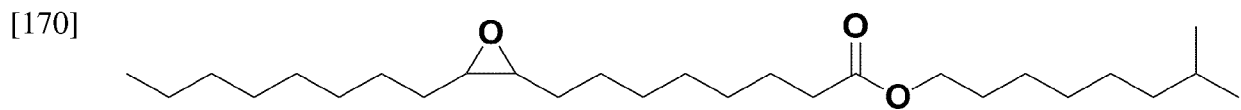
[165] <화학식 2-11>



[167] <화학식 2-12>

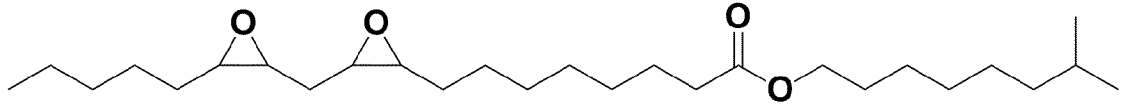


[169] <화학식 2-13>



[171] <화학식 2-14>

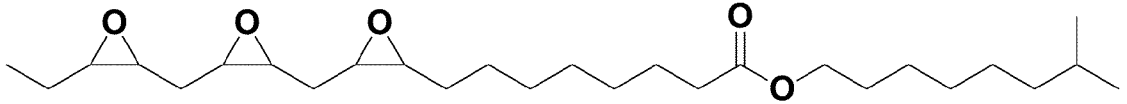
[172]



[173]

<화학식 2-15>

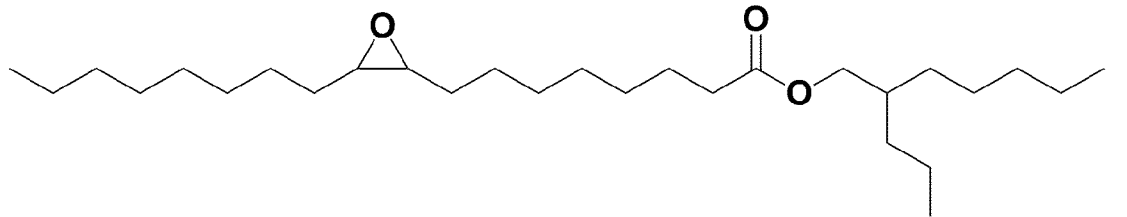
[174]



[175]

<화학식 2-16>

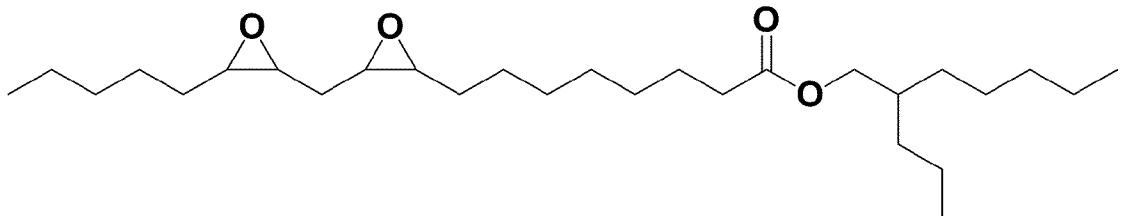
[176]



[177]

<화학식 2-17>

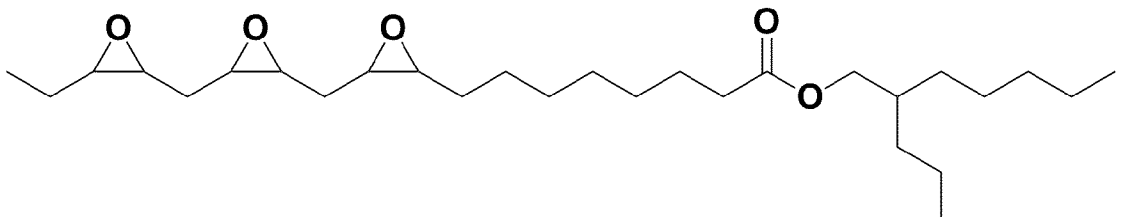
[178]



[179]

<화학식 2-18>

[180]



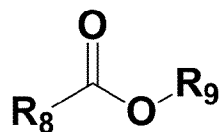
[181]

[182] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1 종 이상 포함하는 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하고, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 1 종 이상 포함한 포화지방산 알킬 에스터 조성물을 더 포함할 수 있다:

[183]

[화학식 4]

[184]



[185]

상기 화학식 4에서,

[186]

$R_8$ 은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고,

[187]

$R_9$ 은 탄소수 4 내지 10의 알킬기이다.

[188]

[189]

상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 1 종 이상 포함된 포화지방산 알킬 에스터

조성물은 R<sub>8</sub>에 에폭시기가 포함되지 않은 것일 수 있으며, 에폭시화 오일과 알코올을 이용한 에폭시화 지방산 알킬 에스터의 제조 과정에서 에폭시화 오일의 지방산 모이어티 부분이 다양할 수 있고, 이에 그 중에는 에폭시기가 결합되지 않은 지방산 모이어티가 있을 수 있으며, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 이러한 지방산 모이어티에서 기인하는 화합물일 수 있다.

[190] 하지만, 이러한 포화지방산 알킬 에스터 조성물의 함량이 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하는 전체 2차 가소제 중 약 80 중량% 이상을 차지하는 경우, 염화비닐 수지와와의 상용성이 떨어지는 현상이 발생할 수 있기에, 70 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 가장 바람직하게는 30 중량% 이하의 함량을 가질 때, 수지와와의 상용성이 우수해질 수 있다.

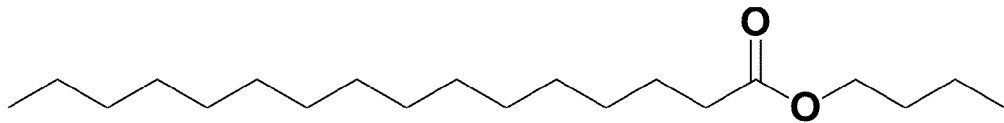
[191] 여기서, 2차 가소제는 본 발명의 가소제 조성물의 구성요소 중 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 의미할 수 있다.

[192]

[193] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 하기 화학식 4-1 내지 4-12로 표시되는 화합물을 1종 이상 더 포함할 수 있다.

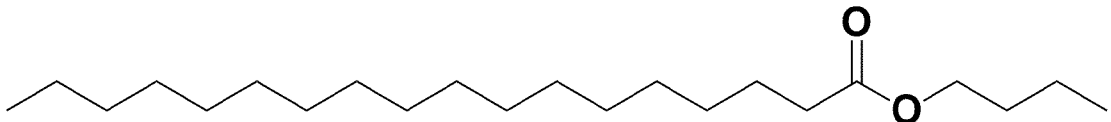
[194] <화학식 4-1>

[195]



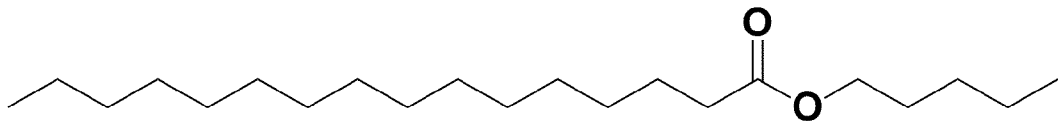
[196] <화학식 4-2>

[197]



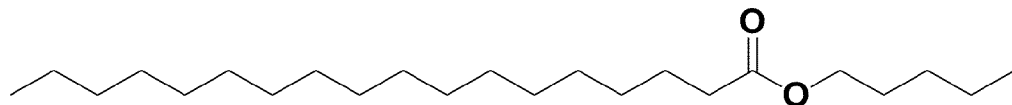
[198] <화학식 4-3>

[199]



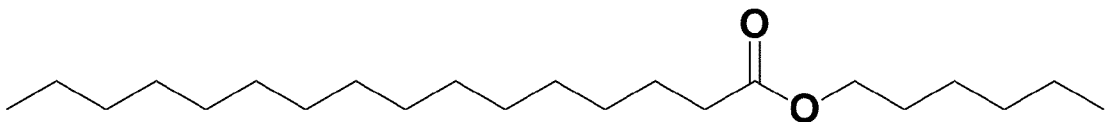
[200] <화학식 4-4>

[201]



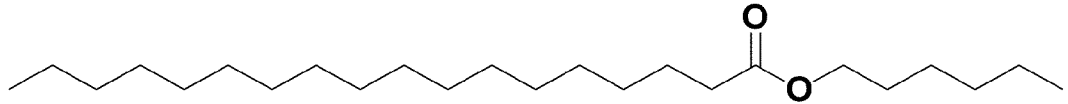
[202] <화학식 4-5>

[203]



[204] <화학식 4-6>

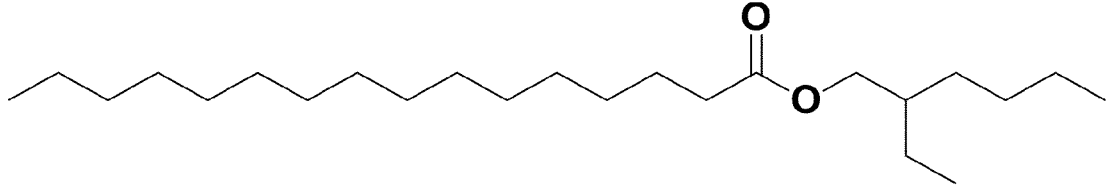
[205]



[206]

<화학식 4-7>

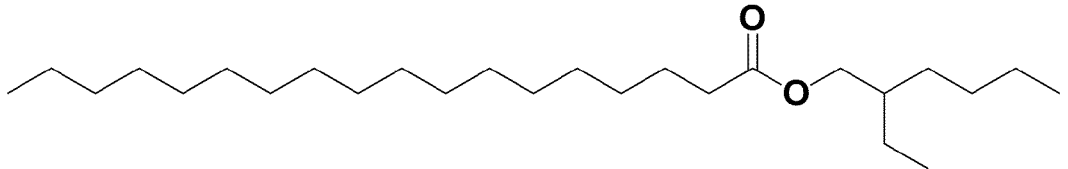
[207]



[208]

<화학식 4-8>

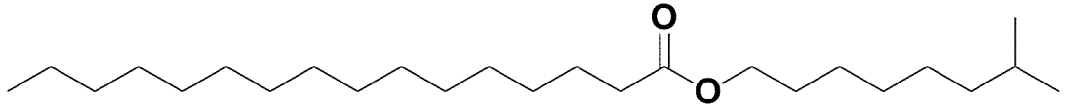
[209]



[210]

<화학식 4-9>

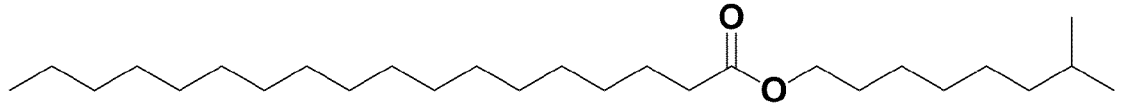
[211]



[212]

<화학식 4-10>

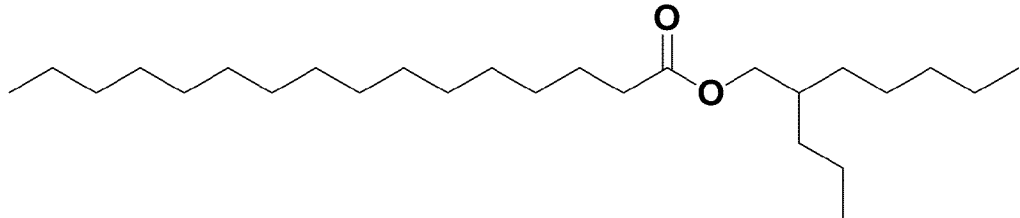
[213]



[214]

<화학식 4-11>

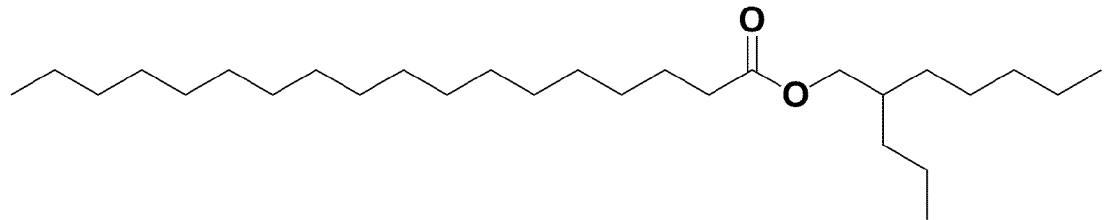
[215]



[216]

<화학식 4-12>

[217]



[218]

[219] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 상기 가소제 조성물의 총 중량에 대하여, 5 내지 70 중량%, 5 내지 60 중량% 또는 10 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 10 내지 50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면 가소화 효율, 가열감량 및 열안정성이 개선되는 이점이 있다.

[220]

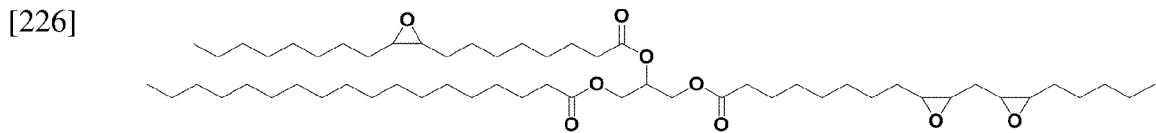
[221] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 에폭시화 오일 및 탄소수 4 내지 10의 알코올을 직접 에스터화 또는 트랜스 에스터화 반응시켜, 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 제조하는 것일 수 있다.

[222] 상기 에폭시화 오일은 식물성 오일을 에폭시화 반응시켜, 일정량의 에폭시기를 도입한 화합물일 수 있으며, 에폭시화 대두유, 에폭시화 피마자유, 에폭시화 아마인유, 에폭시화 팜유, 에폭시화 스테아레이트, 에폭시화 올레에이트, 에폭시화 톨유 및 에폭시화 리놀레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

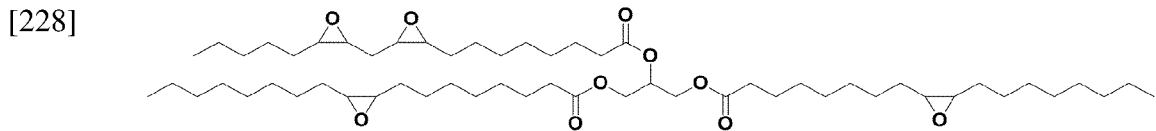
[223]

[224] 상기 에폭시화 오일은 예를 들면, 하기 화학식 5 내지 11로 표시되는 에폭시화 오일 중 1종 이상일 수 있다.

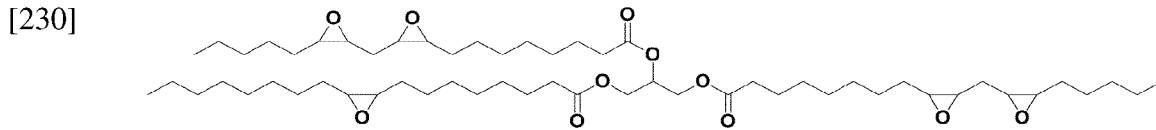
[225] [화학식 5]



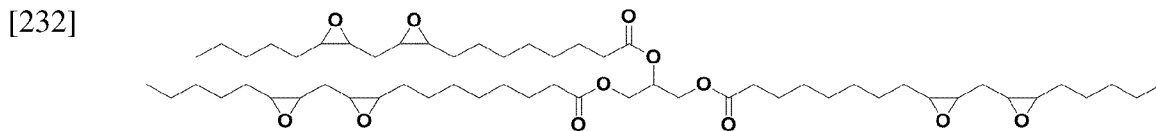
[227] [화학식 6]



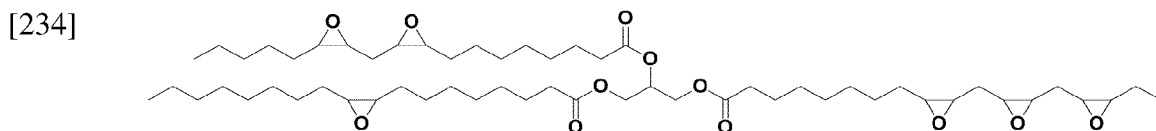
[229] [화학식 7]



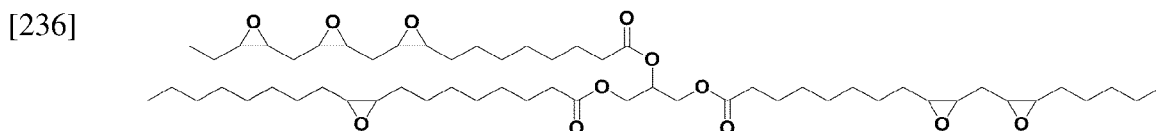
[231] [화학식 8]



[233] [화학식 9]

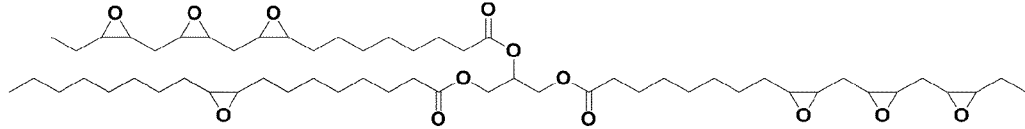


[235] [화학식 10]



[237] [화학식 11]

[238]



[239]

[240] 상기 화학식 5 내지 11로 표시되는 에폭시 오일은 한 분자 내 3 개의 에스터기 및 1 이상의 에폭시기가 포함된다.

[241] 상기 화학식 5 내지 11로 표시되는 에폭시화 오일과 탄소수 4 내지 10의 알코올이 트랜스 에스터화 반응을 하게 되면, 3개의 에스터 화합물로 분리될 수 있고, 분리된 에스터 화합물이 알코올의 알킬기와 반응하여 에폭시화 알킬 에스터 조성물로 제조될 수 있다.

[242]

[243] 상기 트랜스 에스터화 반응은 40 내지 230 °C, 50 내지 200 °C, 또는 50 내지 180 °C의 반응 온도 하에서 10 분 내지 10 시간, 30 분 내지 8 시간 또는 1 내지 6 시간에서 수행되는 것일 수 있다.

[244] 상기 온도 및 시간 범위 내에서 원하는 에폭시화 알킬 에스터계 물질을 효과적으로 얻을 수 있다. 이때, 상기 반응 시간은 반응물을 승온 후 반응 온도에 도달한 시점부터 계산될 수 있다.

[245] 상기 트랜스 에스터화 반응은 염기성 촉매, 산 촉매 또는 금속 촉매 하에서 실시될 수 있고, 이 경우 반응시간이 단축되는 효과가 있다.

[246] 상기 산 촉매는 일례로 황산, 메탄설폰산 또는 p-톨루엔설폰산 동일 수 있고, 상기 금속 촉매는 일례로 나트륨 또는 칼륨 등을 함유하는 알콕사이드계 유기금속 촉매, 금속 산화물 촉매, 금속염 촉매 또는 금속 자체일 수 있다.

[247] 상기 금속 성분은 일례로 나트륨, 칼륨, 주석, 티탄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[248] 또한, 상기 트랜스 에스터화 반응 후 생성된 다가 알코올과 반응 부산물 및 미반응 알코올을 반응 부산물을 분리, 수세 및 증류시켜 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[249] 상기 정제 과정은 구체적으로, 상기 트랜스 에스터화 반응 이후 80 내지 100°C의 온도로 일정시간 냉각 및 정치하는 단계를 수행할 수 있고, 이 경우 층 분리가 일어나는데, 상층에는 에폭시계 알킬 에스터 및 알코올이 포함될 수 있으며, 하층에는 글리세린과 기타 부산물들이 포함될 수 있다. 다음으로, 촉매를 중화하기 위하여 촉매 중화용 수용액을 투입함으로써 중화 및 수세를 유도할 수 있다.

[250] 상기 중화 및 수세 과정은 부산물이 주로 포함된 하층을 먼저 분리한 후 수행할 수 있고, 중화 및 수세 과정에서 하층의 부산물들을 물에 용해시켜 배출할 수도 있으며, 이후 반복적인 수세 과정을 거친 후에 미반응 알코올과 수분을 회수 및 제거할 수 있다.

[251] 다만, 상기 트랜스 에스터화 반응에 사용하는 알코올의 탄소수에 따라서 상기

중화 및 수세 과정을 달리하여야 할 필요성이 발생할 수 있다.

[252] 예를 들어, 탄소수가 4인 부탄올을 사용하는 경우 중화 및 수세 과정을 바로 수행하게 되면 폐수 발생 문제가 있어서 부탄올을 증류하여 먼저 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 이 경우에는 촉매의 활성이 남아 있기 때문에 부산물인 글리세롤과 생성물인 에폭시계 알킬 에스터가 역반응하여 다시 디글리세라이드 또는 트리글리세라이드 등의 에폭시화 오일 유사 물질을 생성할 수 있는 이중적인 문제점도 내포할 수 있기 때문에, 공정의 설계를 유의할 필요가 있다.

[253] 또한, 다른 예로, 탄소수가 8인 2-에틸헥실 알코올을 사용하는 경우에는 2-에틸헥실 알코올이 물에 대한 용해도가 낮아서, 폐수의 발생 문제가 없으며, 따라서, 이 경우에는 중화 및 수세 후에 알코올을 제거하는 경우, 하층의 부산물 층을 제거한 후 중화 및 수세하는 경우 모두 치명적인 문제 없이 진행할 수 있다는 장점이 있을 수 있다.

[254]

[255] **3) 시트레이트계 물질**

[256] 시트레이트계 물질은 상기 화학식 3으로 표시되고, 가소제 조성물의 흡수 속도, 가소화 효율, 내이행성 등을 보다 개선시킬 수 있다.

[257]

[258] 상기 화학식 3에서 수산화기 대신 아세틸기를 포함하는 시트레이트계 물질을 적용하는 경우에는 가소제 조성물의 물성, 예를 들면 가소화 효율이 저하될 수 있다. 또한, 시트레이트계 물질의 제조 시 부산물로 발생하는 폐초산을 처리하기 위하여 공정, 시간 및 설비적 비용이 추가될 수 있고, 이로 인해 제조원가가 상승될 수 있다.

[259] 이에 따라, 상기 화학식 3에서 수산화기 대신 아세틸기를 포함하는 시트레이트계 물질은 상기 화학식 3으로 표시되는 시트레이트계 물질 대비 가소화 효율이 저하되고, 이를 극복하기 위해 투입량이 증가되어야 하므로, 제품 가격이 상승될 수 있다. 그러므로, 아세틸기를 포함하는 시트레이트계 물질은 시장성, 경제성 및 물성 등 다양한 측면에서 바람직하지 못하다.

[260]

[261] 상기  $R_5$  내지  $R_7$ 은 각각 독립적으로 탄소수 4 내지 10의 알킬기이고, 탄소수 4 내지 8의 알킬기 또는 탄소수 5 내지 10의 알킬기가 바람직하다.

[262] 상술한 조건을 만족하면, 시트레이트계 물질의 분자량이 적절하므로, 가소제 조성물의 가소화 효율, 흡수 속도가 보다 개선될 수 있다.

[263] 상기  $R_5$  내지  $R_7$ 이 각각 독립적으로 탄소수 4 미만의 알킬기일 경우, 가소제 조성물의 인장강도 및 가열감량이 저하되고 이로 인해 최종 제품의 품질이 악화되고, 가공 중 휘발되는 양이 상대적으로 증가하여 대기에 나쁜 영향을 미칠 가능성이 높아질 뿐만 아니라, 이를 개선하기 위해서는 휘발되는 양만큼 가소제 조성물을 과량 투입해야만 하므로, 비경제적이다.

- [264] 상기  $R_5$  내지  $R_7$ 이 각각 독립적으로 탄소수 10을 초과하는 알킬기일 경우, 시트레이트계 물질의 분자량이 커져, 가소제 조성물의 가소화 효율 및 흡수속도가 오히려 저하된다.
- [265]
- [266] 한편, 가소화 효율, 흡수속도 및 이행성을 주요 품질인자로 하는 카렌더링 업종에서는 상기  $R_5$  내지  $R_7$ 이 탄소수 4 내지 8의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 4 내지 6의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 또한, 인장강도 및 인장잔율, 신율 및 신장잔율 및 가열감량 등을 주요 품질 인자로 하는 컴파운드 업종에서는 상기  $R_5$  내지  $R_7$ 이 탄소수 5 내지 10의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 8 내지 10의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.
- [267]
- [268] 상기  $R_5$  내지  $R_7$ 이 각각 독립적으로 n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, n-헵틸기, 이소헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, 이소노닐기, 2-프로필헵틸기 및 이소데실기로 이루어진 군에서 선택되는 1종일 수 있으며, 이 중 n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기 2-에틸헥실기 및 이소노닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다.
- [269]
- [270] 상기  $R_5$  내지  $R_7$  중 둘은 서로 같고, 나머지 하나가 다를 수 있으며, 이 경우, 상기 화학식 3으로 표시되는 시트레이트계 물질은 n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 2-에틸헥실기 및 이소노닐기의 조합 치환기를 갖는 시트레이트기 일 수 있다.
- [271]
- [272] 상기  $R_5$  내지  $R_7$ 은 서로 같을 수 있으며, 이 경우, 상기 화학식 3으로 표시되는 시트레이트계 물질은 트리 n-부틸 시트레이트(TnBC), 트리 이소부틸 시트레이트(TiBC), 트리 n-펜틸 시트레이트(TnPC), 트리아이소펜틸 시트레이트(TIPC), 트리헥실 시트레이트(THxC), 트리헵틸 시트레이트(THpC), 트리아이소헵틸 시트레이트(TIHpC), 트리 (2-에틸헥실)시트레이트(TEHC) 및 트리아이소노닐 시트레이트(TINC), 트리아이소데실 시트레이트(TIDC)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [273]
- [274] 상기 시트레이트계 물질은 상기 가소제 조성물의 총 중량에 대하여, 5 내지 70 중량%, 5 내지 60 중량% 또는 10 내지 50 중량%로 포함될 수 있으며, 이 중 10 내지 50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- [275] 상술한 조건을 만족하면 가소화 효율, 흡수속도 및 내이행성 등의 품질이 개선되는 이점이 있다.
- [276]
- [277] 상기 화학식 3으로 표시되는 시트레이트계 물질을 직접 제조하는 경우,

시트르산 또는 이의 유도체와 알코올을 직접 에스터화 반응 또는 트랜스 에스터화 반응시켜 제조할 수 있다.

[278]

[279] 상기 시트르산의 유도체는 시트르산의 무수물 및 시트르산의 알킬에스터로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 알킬에스터는 탄소수 1 내지 6의 알킬에스터일 수 있다.

[280]

[281] 상기 알코올은 탄소수 4 내지 10의 알코올이고, 탄소수 4 내지 8의 알코올 또는 탄소수 5 내지 10의 알코올이 바람직하다.

[282]

[283] 상기 직접 에스터화 반응 또는 트랜스 에스터화 반응으로 상기 화학식 3으로 표시되는 시트레이트계 물질을 제조할 경우, 상기 시트르산 또는 이의 유도체 1 몰에 대하여, 상기 알코올이 3 내지 15 몰, 3 내지 12 몰, 또는 3 내지 10 몰로 이용될 수 있고, 이 중 3 내지 10 몰로 이용되는 것이 바람직하다.

[284]

[285] 이외 상기 직접 에스터화 반응 및 트랜스 에스터화 반응에 대한 설명은 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질의 제조방법에 기재된 바와 같다.

[286]

[287] 한편, 상기  $R_4$ 의 알킬기의 탄소수와, 상기  $R_8$  내지  $R_7$ 의 알킬기의 평균 탄소수의 합은 10 내지 15일 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 가소화 효율이 우수하면서, 이행손실, 가열감량, 인장강도, 흡수속도 및 내열성이 보다 개선될 수 있다. 하지만, 상술한 범위 미만이면, 이행손실, 인장강도 및 신율이 현저하게 저하될 수 있다. 상술한 범위를 초과하면, 이행손실, 인장강도, 신율 및 흡수속도가 현저하게 저하될 수 있다.

[288]

## [289] 2. 수지 조성물

[290] 본 발명의 다른 일실시예에 따른 수지 조성물은 수지 100 중량부; 및 본 발명의 일실시예에 따른 가소제 조성물 5 내지 150 중량부를 포함한다.

[291]

[292] 상기 수지는 당 분야에 알려져 있는 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 스트레이트 염화비닐 중합체, 페이스트 염화비닐 중합체, 에틸렌초산비닐 공중합체, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 폴리케톤, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 천연고무, 합성고무 및 열가소성 엘라스토머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[293]

[294] 상기 가소제 조성물은 상기 수지 100 중량부를 기준으로 5 내지 150 중량부, 바람직하게 5 내지 130 중량부, 또는 10 내지 120 중량부로 포함될 수 있다.

- [295] 일반적으로, 가소제 조성물이 사용되는 수지는 용융 가공 또는 플라스틱졸 가공을 통해 수지 제품으로 제조될 수 있으며, 용융 가공 수지와 플라스틱졸 가공 수지는 각 중합 방법에 따라 다르게 생산되는 것일 수 있다.
- [296] 예를 들어, 염화비닐 중합체는 용융 가공에 사용되는 경우 헨탁 중합 등으로 제조되어 평균 입경이 큰 고체상의 수지 입자가 사용되며 이러한 염화비닐 중합체는 스트레이트 염화비닐 중합체로 불리우며, 플라스틱졸 가공에 사용되는 경우 유화 중합 등으로 제조되어 미세한 수지 입자로서 졸 상태의 수지가 사용되며 이러한 염화비닐 중합체는 페이스트 염화비닐 수지로 불린다.
- [297] 이 때, 상기 스트레이트 염화비닐 중합체의 경우, 상기 가소제 조성물은 중합체 100 중량부 대비 5 내지 80 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 페이스트 염화비닐 중합체의 경우 중합체 100 중량부 대비 40 내지 120 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- [298] 상기 수지 조성물은 충전제를 더 포함할 수 있다. 상기 충전제는 상기 수지 100 중량부를 기준으로 0 내지 300 중량부, 바람직하게는 50 내지 200 중량부, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 중량부일 수 있다.
- [299] 상기 충전제는 당 분야에 알려져 있는 충전제를 사용할 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 실리카, 마그네슘 카보네이트, 칼슘 카보네이트, 경탄, 탈크, 수산화 마그네슘, 티타늄 디옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 수산화 칼슘, 수산화 알루미늄, 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트 및 황산바륨 중에서 선택된 1종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [300] 또한, 상기 수지 조성물은 필요에 따라 안정화제 등의 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 안정화제 등의 기타 첨가제는 일례로 각각 독립적으로 상기 수지 100 중량부를 기준으로 0 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부일 수 있다.
- [301] 상기 안정화제는 예를 들어 칼슘-아연의 복합 스테아린산 염 등의 칼슘-아연계(Ca-Zn계) 안정화제 또는 바륨-아연계(Ba-Zn계) 안정화제를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [302] 상기 수지 조성물은 전술한 것과 같이 용융 가공 및 플라스틱졸 가공에 모두 적용될 수 있고, 예를 들어 용융 가공은 카렌더링 가공, 압출 가공, 또는 사출 가공이 적용될 수 있고, 플라스틱졸 가공은 코팅 가공 등이 적용될 수 있다.
- [303]
- [304] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [305]
- [306] **제조예 1**
- [307] 냉각기, 콘덴서, 디캔터, 환류 펌프, 온도 컨트롤러, 교반기 등을 갖춘 4 구의 3

리터 반응기에 사이클로헥산-1,4-디카르복시산 516.5 g, 2-에틸헥산올 1,170 g, 촉매로 테트라 이소프로필 티타네이트 1.55 g을 투입하고, 반응온도를 230 °C로 설정하고 질소 가스를 계속 투입하면서, 6 시간 동안 에스터화 반응을 수행하고, 산가가 0.1에 도달하였을 때 반응을 완료하였다.

[308] 반응 완료 후, 미반응 원료를 제거하기 위하여, 감압 하에서 증류 추출을 실시하였다. 증류 추출 후, 중화공정, 탈수공정 및 여과공정을 거쳐 디(2-에틸헥실) 사이클로헥산-1,4-디카복시레이트(1,4-DEHCH) 1,154 g(수율: 97%)를 제조하였다.

[309]

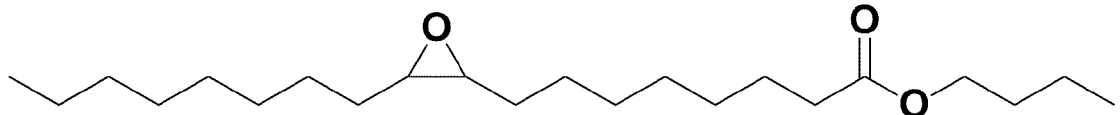
[310] 제조예 2: eFABE의 제조

[311] 냉각기, 콘덴서, 디캔터, 환류 펌프, 온도 컨트롤러, 교반기 등을 갖춘 4 구의 3 리터 반응기에 옥시란 함유율이 6.97%, 요오드가가 1.93 (I<sub>2</sub> g/100 g)인 에폭시화 대두유(Epoxidized Soybean Oil, ESO) 1,000 g, 부탄올 500 g, 촉매로서 테트라(n-부틸)티타네이트 5.5 g을 투입하고, 약 180 °C까지 서서히 승온시켰다.

[312] 가스 크로마토그래프 분석을 통하여, 원료인 ESO가 완전히 반응하여 소모됨을 확인하고 반응을 종료하였다. 반응 완료 후, 부산물로 글리세린을 제거하는 단계, 미반응 원료를 제거하는 단계 및 제품을 정제하는 단계를 거쳐 최종적으로 옥시란 함유율이 5.18%, 요오드가가 1.68 이고, 하기 화학식 2-1, 2-2, 2-3, 4-1 및 4-2로 표시되는 화합물을 포함하는 에폭시화 지방산 부틸 에스터 조성물(eFABE) 1,160 g을 얻었다.

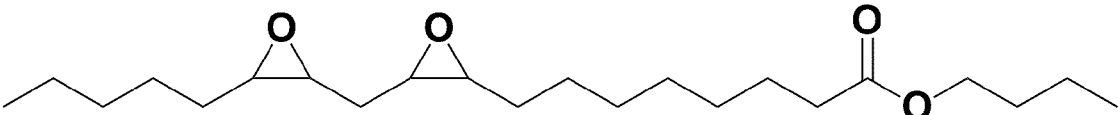
[313] <화학식 2-1>

[314]



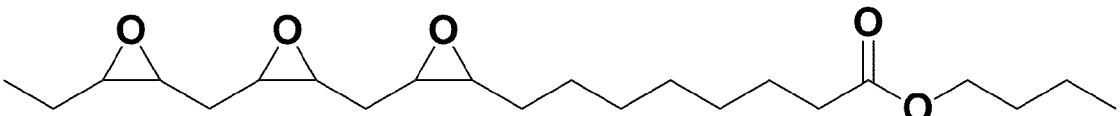
[315] <화학식 2-2>

[316]



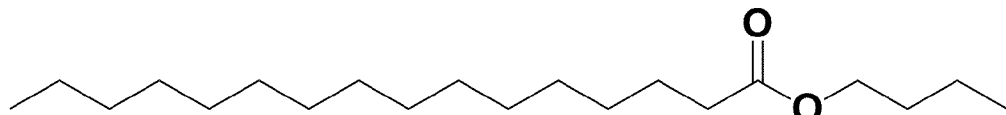
[317] <화학식 2-3>

[318]



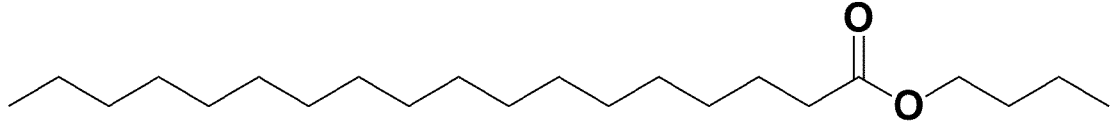
[319] <화학식 4-1>

[320]



[321] <화학식 4-2>

[322]



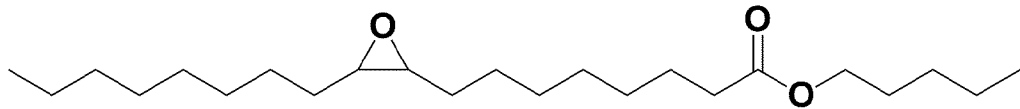
[323]

[324] 제조예 3: eFAPE의 제조

[325] 부탄올 대신 1-펜탄올 500g을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 에폭시화 지방산 펜틸 에스터 조성물을 제조하였다. 이때, 에폭시화 지방산 펜틸 에스터 조성물은 옥시란 함유율이 5.51%, 요오드가가 1.40 이었고, 하기 화학식 2-4, 2-5, 2-6, 4-1 및 4-2로 표시되는 화합물을 포함하는 에폭시화 지방산 펜틸 에스터 조성물(eFAPE) 1,180 g을 얻었다.

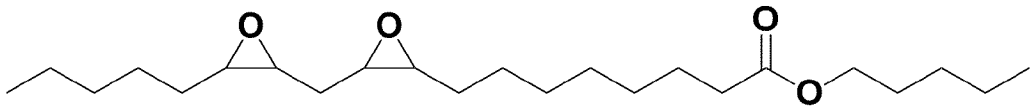
[326] <화학식 2-4>

[327]



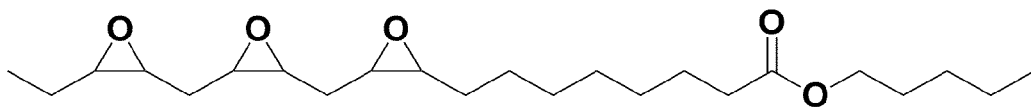
[328] <화학식 2-5>

[329]



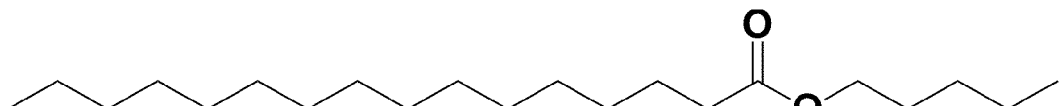
[330] <화학식 2-6>

[331]



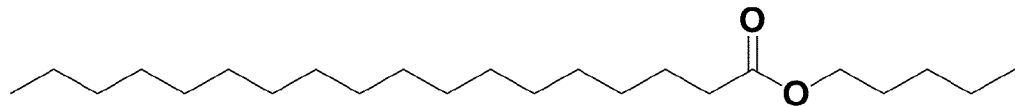
[332] <화학식 4-3>

[333]



[334] <화학식 4-4>

[335]



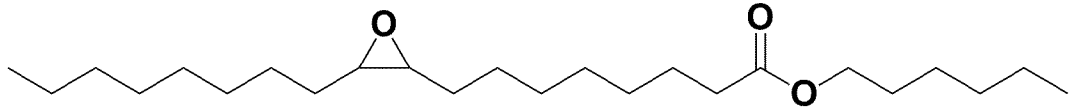
[336]

[337] 제조예 4: eFAHxE의 제조

[338] 부탄올 대신 1-헥산올 500g을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 에폭시화 지방산 펜틸 에스터 조성물을 제조하였다. 이때, 에폭시화 지방산 펜틸 에스터 조성물은 옥시란 함유율이 5.51%, 요오드가가 1.40 이었고, 하기 화학식 2-7, 2-8, 2-9, 4-5 및 4-6으로 표시되는 화합물을 포함하는 에폭시화 지방산 헥실 에스터 조성물(eFAHxE) 1,180 g을 얻었다.

[339] <화학식 2-7>

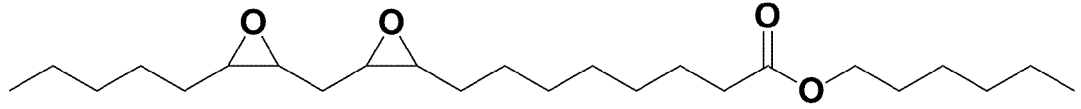
[340]



[341]

<화학식 2-8>

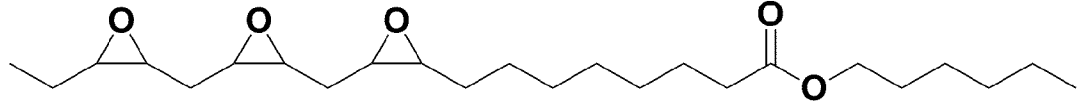
[342]



[343]

<화학식 2-9>

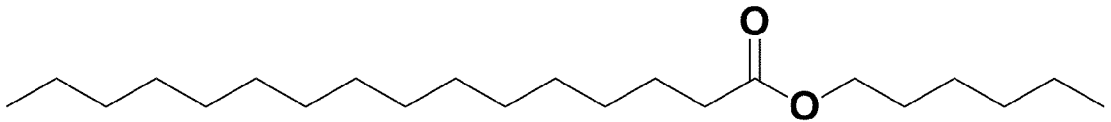
[344]



[345]

<화학식 4-5>

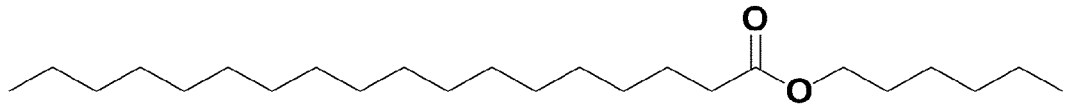
[346]



[347]

<화학식 4-6>

[348]



[349]

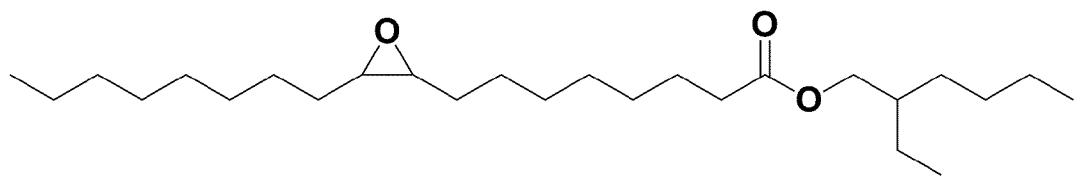
[350] 제조예 5: eFAEHE의 제조

[351] 부탄올 대신 2-에틸헥산올 500 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 옥시란 함유율이 5.21 %, 요오드가가 1.70 이고, 하기 화학식 2-10, 2-11, 2-12, 4-7 및 4-8로 표시되는 화합물을 포함하는 에폭시화 지방산 에틸헥실 에스터 조성물(eFAEHE) 1,180 g을 얻었다.

[352]

<화학식 2-10>

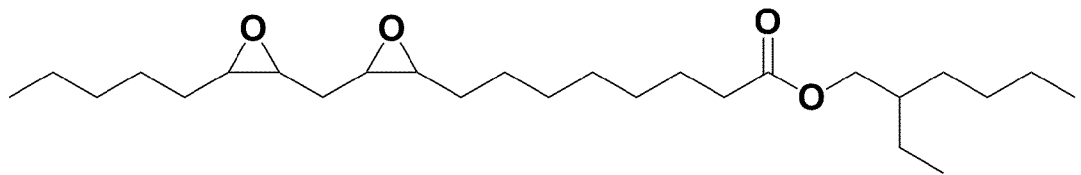
[353]



[354]

<화학식 2-11>

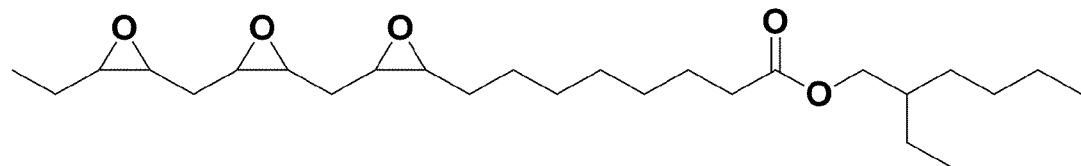
[355]



[356]

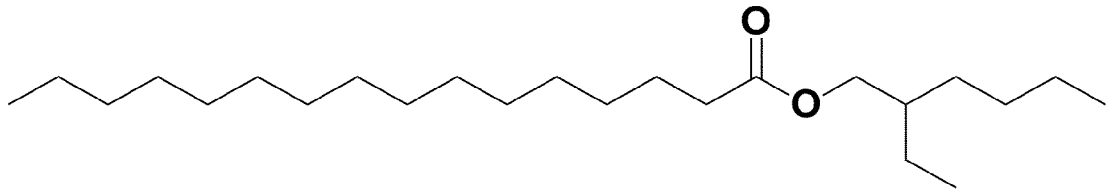
<화학식 2-12>

[357]



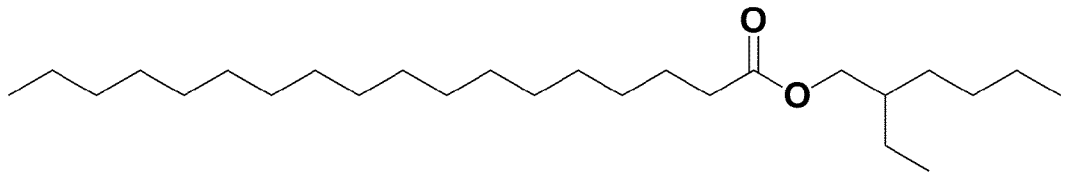
[358] <화학식 4-7>

[359]



[360] <화학식 4-8>

[361]



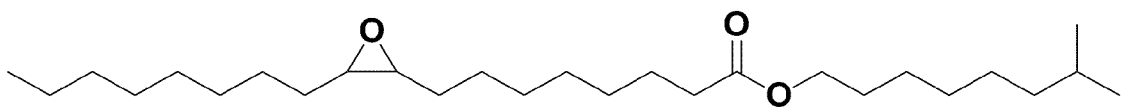
[362]

[363] 제조예 6: eFAINE의 제조

[364] 부탄올 대신 이소노난올 600 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 옥시란 함유율이 5.22 %, 요오드가가 1.72 이고, 하기 화학식 2-13, 2-14, 2-15, 4-9 및 4-10으로 표시되는 화합물을 포함하는 에폭시화 지방산 이소노닐 에스터 조성물(eFAINE) 1,250 g을 얻었다.

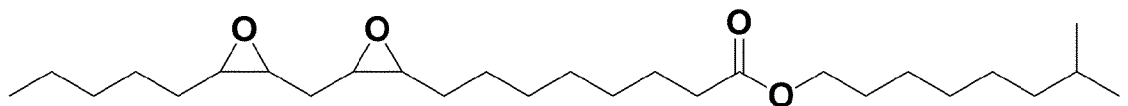
[365] <화학식 2-13>

[366]



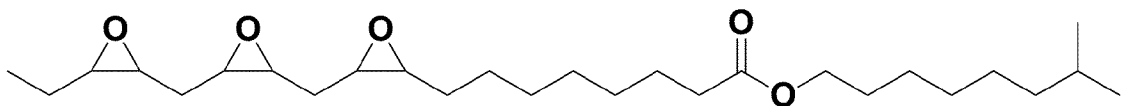
[367] <화학식 2-14>

[368]



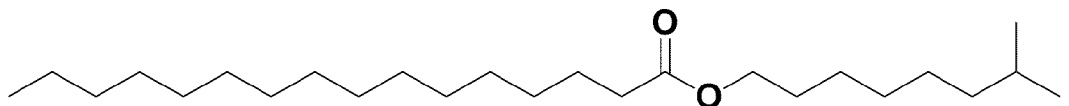
[369] <화학식 2-15>

[370]



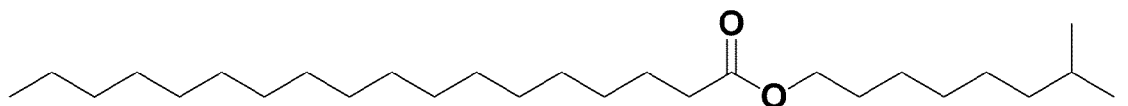
[371] <화학식 4-9>

[372]



[373] <화학식 4-10>

[374]



[375]

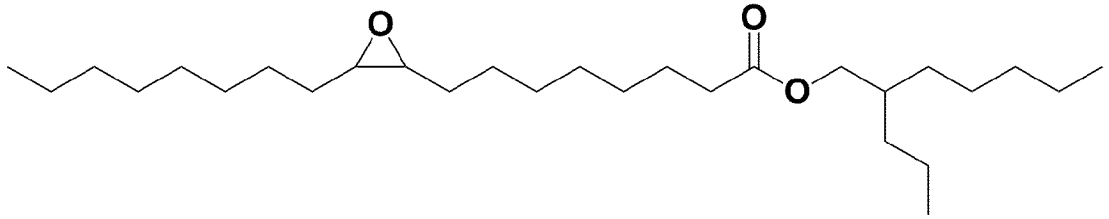
[376] 제조예 7: eFAPHE의 제조

[377] 부탄올 대신 2-프로필헵탄올을 600 g 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 옥시란 함유율이 5.00 %, 요오드가가 1.47이고, 하기 화학식

2-16, 2-17, 2-18, 4-11 및 4-12로 표시되는 화합물을 포함하는 에폭시화 지방산 프로필헵틸 에스터 조성물(eFAPHE) 1,280 g을 얻었다.

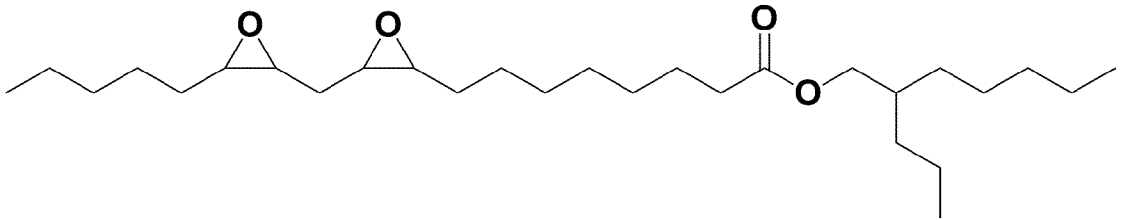
[378] <화학식 2-16>

[379]



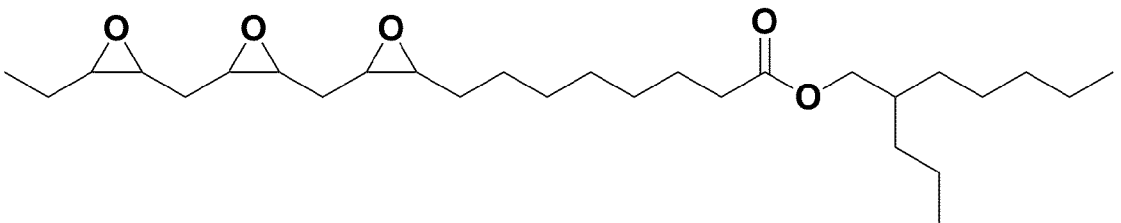
[380] <화학식 2-17>

[381]



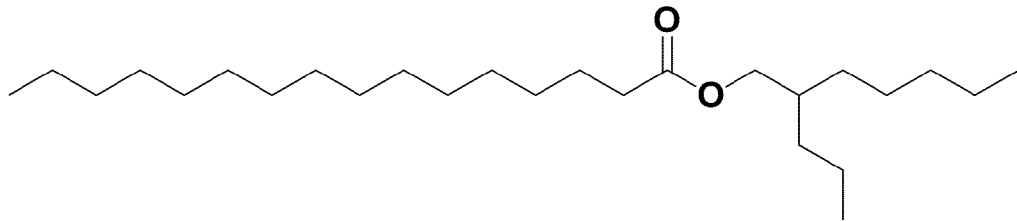
[382] <화학식 2-18>

[383]



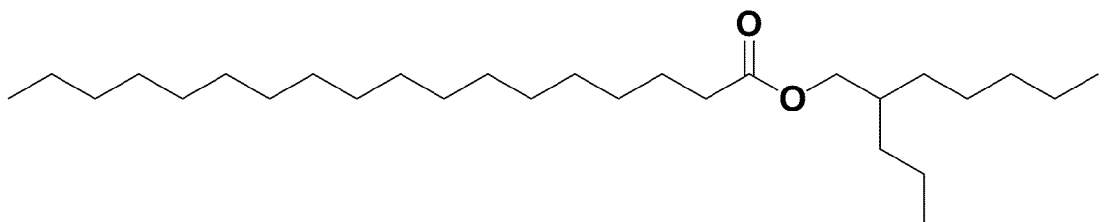
[384] <화학식 4-11>

[385]



[386] <화학식 4-12>

[387]



[388]

[389] 제조예의 물질을 [표 1] 내지 [표 5]에 기재된 함량으로 혼합하고 교반하여 가소제 조성물을 제조하였다. 가소제 조성물의 물성 평가는 하기의 실험 항목에 따라 수행하였다.

[390]

[391] <실험 항목>

[392] 경도(shore 'A', Shore 'D') 측정

[393] ASTM D2240에 의거하여, 10 초 동안 두께 3 mm인 시편의 경도를 측정하였다.

[394]

[395] 이행손실(migration loss) 측정(%)[396] KSM-3156에 의거하여, 두께 1 mm인 시편의 양면에 유리판을 붙인 후, 1 kgf/cm<sup>2</sup>의 하중을 가하였다. 시편을 열풍 순환식 오븐(80 °C)에서 72 시간 동안 방치한 후 꺼내서 상온에서 냉각시켰다. 그 후, 시편의 양면에 부착된 유리판을 제거하고, 시편을 오븐에 방치하기 전과, 방치한 후의 중량을 측정하고, 하기 식 1에 대입하여, 이행손실 값을 계산하였다.

[397]

[398] &lt;식 1&gt;

[399] 
$$\text{이행손실(\%)} = \frac{[(\text{오븐 방치 전 시편의 초기 중량}) - (\text{오븐 방치 후 시편의 중량})]}{(\text{오븐 방치 전 시편의 초기 중량})} \times 100$$

[400]

[401] 가열감량 측정(%)

[402] 두께 1 mm인 시편을 80 °C에서 72 시간 동안 노출시킨 후, 시편의 무게를 측정하고, 하기 식 2에 대입하여, 가열감량 값을 계산하였다.

[403] &lt;식 2&gt;

[404] 
$$\text{가열감량(\%)} = \frac{[(\text{초기 시편 무게}) - (\text{작업 후 시편 무게})]}{(\text{오븐 방치 전에서의 시편의 초기 중량})} \times 100$$

[405]

[406] 인장강도 측정(kgf/cm<sup>2</sup>)

[407] ASTM D638에 의거하여, 두께 1 mm인 시편을 U.T.M(상품명: 4466, 제조사: instron)을 이용하여 크로스 헤드 스피드(cross head speed) 200 mm/min으로 당긴 후, 시편이 절단되는 시점을 측정하였다.

[408]

[409] 신율 측정(%)

[410] ASTM D638에 의거하여, 두께 1 mm인 시편을 U.T.M(상품명: 4466, 제조사: instron)을 이용하여 크로스 헤드 스피드(cross head speed) 200 mm/min으로 당긴 후, 시편이 절단되는 시점을 측정하였다. 그리고 하기 식 3에 대입하여, 신율을 계산하였다.

[411] &lt;식 3&gt;

[412] 
$$\text{신율(\%)} = \frac{(\text{시편이 절단되는 시점의 길이})}{(\text{초기 길이})} \times 100$$

[413]

[414] 흡수속도

[415] 흡수속도는 77 °C, 60 rpm의 조건 하에서, Planetary mixer(Brabender, P600)를 사용하여 수지와 제품 조성물이 서로 혼합되어 믹서의 토크가 안정화되는 상태가 되는데 까지 소요된 시간을 측정하여 평가하였다.

[416]

[417] 내열성

[418] 0.5T 두께의 시편을 Mathis oven을 이용하여 220 °C에서 25 mm/3 min의 속도로 작동시켜, 내열특성을 관찰하였으며, 1(우수) 내지 5(열악)의 척도를 사용하였다.

[419]

[420] 실험예: 물성 평가

[421] 하기 [표 1] 내지 [표 5]에 기재된 실시예 및 비교예의 가소제 조성물을 사용하여 시편을 제작하였다.

[422] 상기 시편 제작은 ASTM D638에 의거하여, 폴리비닐클로라이드(상품명: LS100, 제조사: 엘지화학) 100 중량부, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 가소제 조성물 40 중량부, 및 안정제(상품명: BZ153T, 제조사: 송원산업) 3 중량부를 배합하고, 98 °C에서 700 rpm의 속도로 교반하여 혼합하고, 160 °C에서 4 분 동안 롤밀하고, 프레스를 이용하여 180 °C에서 3 분(저압) 및 2.5 분(고압)으로 작업하여 두께가 1 mm인 시편과 두께가 3 mm인 시편을 각각 제작하였다.

[423] 상기 시편에 대하여 상기 실험 항목을 각각 평가하여 그 결과를 하기 [표 1] 내지 [표 5]에 나타내었다.

[424]

[425] [표1]

구분			실시예				
			1	2	2	4	5
가소제 조성물( 중량%)	사이클로헥산-1, 4-디에스터계 물질	1,4-DEH CH	70	70	70	70	70
		에폭시화 알킬 에스터 조성물	eFAPE	10	-	-	-
	eFAEHE		-	10	-	-	-
	eFAINE		-	-	10	-	-
	eFAPHE		-	-	-	10	10
	시트레이트계 물질	TBC	20	20	20	20	-
		TPC	-	-	-	-	20
	R <sub>4</sub> 의 탄소수와, R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub> 및 R <sub>7</sub> 의 평균 탄소수의 합		9	12	13	14	15
경도	A	87.2	89.2	89.6	89.7	88.0	
	D	41.5	43.2	43.0	43.1	42.0	
이행손실			3.66	3.21	3.11	3.20	2.53
가열감량			1.94	1.54	1.35	1.20	1.42
인장강도			208.1	230.1	235.2	238.6	235.0
신율			305.6	315.0	313.9	314.8	317.8
흡수속도			205	235	250	256	235
내열성			1	1	1	1	1

[426] [표2]

구분			실시예				
			6	7	8	9	10
가소제 조성물( 중량%)	사이클로헥산-1, 4-디에스터계 물질	1,4-DEH CH	70	70	70	70	70
	에폭시화 알킬 에스터 조성물	eFABE	10	10	-	-	-
		eFAPE	-	-	10	10	-
		pFAHxE	-	-	-	-	10
	시트레이트계 물질	THxC	20	-	20	-	-
		TEHC	-	20	-	20	-
		TPHC	-	-	-	-	20
R <sub>4</sub> 의 탄소수와, R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub> 및 R <sub>7</sub> 의 평균 탄소수의 합		10	12	11	12	16	
경도	A	88.3	90.4	88.5	90.5	92.5	
	D	42.2	44.6	42.3	44.6	46.2	
이행손실			2.74	3.45	2.70	3.42	4.25
가열감량			1.27	1.20	1.20	1.05	1.12
인장강도			234.5	237.8	230.9	235.0	204.6
신율			325.0	319.5	324.1	320.5	287.5
흡수속도			254	291	262	298	310
내열성			1	1	1	1	1

[427] [표3]

구분			실시예				
			11	12	13	14	15
가소제 조성물( 중량%)	사이클로헥산-1, 4-디에스터계 물질	1,4-DEH CH	90	80	60	50	30
	에폭시화 알킬 에스터 조성물	eFABE	-	-	-	-	30
		eFAEHE	5	10	20	20	-
	시트레이트계 물질	TBC	5	10	20	30	-
		TINC	-	-	-	-	40
R <sub>4</sub> 의 탄소수와, R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub> 및 R <sub>7</sub> 의 평균 탄소수의 합			12	12	12	12	13
경도		A	90.1	89.9	89.3	88.6	89.4
		D	43.7	44.0	43.3	43.0	43.3
이행손실			3.46	3.56	3.20	2.53	2.68
가열감량			1.27	1.40	1.34	1.60	1.06
인장강도			230.8	235.1	230.5	235.9	238.6
신율			304.7	306.6	306.9	315.0	314.3
흡수속도			285	274	248	217	295
내열성			1	1	1	1	1

[428] [표4]

구분			비교예				
			1	2	3	4	5
가소제 조성물( 중량%)	사이클로헥산-1, 4-디에스터계 물질	1,4-DBC H	-	-	-	80	-
		1,4-DEH CH	100	80	80	-	-
		1,4-DIDC H	-	-	-	-	80
	에폭시화 알킬에스터 조성물	eFABE	-	20	-	-	-
		eFAEHE	-	-	-	10	10
	시트레이트계 물질	TBC	-	-	20	10	10
R <sub>4</sub> 의 탄소수와, R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub> 및 R <sub>7</sub> 의 평균 탄소수의 합		-	4	4	14	14	
경도		A	90.5	89.7	89.4	86.4	92.8
		D	44.8	43.7	4.7	41.6	46.2
이행손실			4.15	3.85	3.68	6.02	2.76
가열감량			1.68	1.80	1.75	5.48	0.69
인장강도			216.3	218.4	216.0	195.6	228.6
신율			295.0	300.5	295.6	270.6	286.7
흡수속도			307	280	234	190	318
내열성			3	1	5	1	1

[429] [표5]

구분			비교예			
			6	7	8	9
가소제 조성물( 중량%)	사이클로헥산-1, 4-디에스터계 물질	1,4-DBC H	-	70	-	-
		1,4-DEH CH	-	-	-	60
		1,4-DIDC H	-	-	70	-
	에폭시화 알킬에스터 조성물	eFABE	50	-	-	-
		eFAEHE	-	30	30	20
	시트레이트계 물질	TBC	50	-	-	-
		ATBC	-	-	-	20
	R <sub>4</sub> 의 탄소수와, R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub> 및 R <sub>7</sub> 의 평균 탄소수의 합		8	8	8	-
	경도	A	84.5	86.1	93.4	90.4
		D	40.1	41.5	46.8	44.6
이행손실		8.44	6.34	3.40	3.24	
가열감량		12.03	5.88	0.67	1.33	
인장강도		180.3	187.6	230.4	221.0	
신율		248.9	265.1	274.8	301.5	
흡수속도		157	184	357	270	
내열성		3	1	1	2	

[430] 1,4-DBCH: 디부틸 사이클로헥산-1,4-디카르복시레이트  
(주)LG화학) 1,4-DIDCH: 디이소데실 사이클로헥산-1,4-디카르복시레이트  
(주)LG화학)

[431] TBC: 트리부틸 시트레이트 (주)LG화학)

[432] TPC: 트리펜틸 시트레이트 (주)LG화학)

[433] THxC: 트리헥실 시트레이트 (주)LG화학)

[434] TEHC: 트리스(2-에틸헥실) 시트레이트 (주)LG화학)

[435] TINC: 트라이소노닐 시트레이트 (주)LG화학)

[436] TPHC: 트리스(2-프로필헥틸) 시트레이트 (주)LG화학)

[437] ATBC: 아세틸트리부틸 시트레이트 (주)LG화학)

[438]

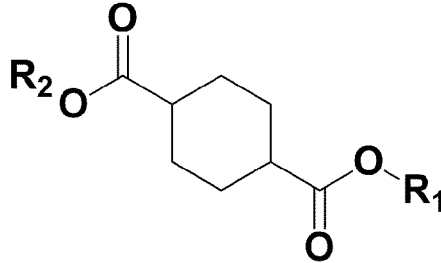
[439] [표 1] 내지 [표 5]를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 15는 가소화 효율, 이행손실, 가열감량, 인장강도, 신율, 흡수속도 및 내열성이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 내지 10을 살펴보면, R<sub>4</sub>의 탄소수와, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>의 평균 탄소수의 합의 10 내지 15인 실시예 2 내지 9가 실시예 1 및 실시예 10 대비 이행손실, 가열감량, 인장강도 및 신율이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 내지 4를 살펴보면, 에폭시화 알킬 에스터 조성물의 R<sub>4</sub>의 탄소수가 증가할 수록, 이행손실, 가열감량, 인장강도, 및 신율이 보다 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 6 내지 9를 살펴보면, R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>의 평균 탄소수가 적을수록 가소화 효율, 가열감량, 신율, 흡수속도가 우수한 것을 확인할 수 있다. 하지만, 실시예 4 및 5는 실시예 6 내지 9와 다른 양상을 나타내는 데, 이는 트리부틸시트레이트의 특성에 의한 것이었다. 또한, 실시예 11 내지 14를 살펴보면, 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질의 함량이 감소할 수록 이행손실, 가열감량, 신율 및 흡수속도가 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

[440] 한편, 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질만 포함하는 비교예 1은 실시예 대비 내열성이 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 시트레이트계 물질을 포함하지 않는 비교예 2는 실시예 대비 인장강도가 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하지 않는 비교예 3은 실시예 대비 내열성이 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 디부틸 사이클로헥산-1,4-디카르복시레이트를 포함하는 비교예 4는 실시예 대비 이행손실 및 가열감량이 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 디이소데실 사이클로헥산-1,4-디카르복시레이트 포함하는 비교예 5는 실시예 대비 가소화 효율 및 흡수속도가 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질을 포함하지 않는 비교예 6은 실시예 대비 이행손실, 가열감량, 인장강도, 신율 및 내열성이 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 디부틸 사이클로헥산-1,4-디카르복시레이트를 포함하고 시트레이트계 물질을 포함하지 않는 비교예 7은 실시예 대비 이행손실, 가열감량, 인장강도 및 신율이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 디이소데실 사이클로헥산-1,4-디카르복시레이트 포함하고 시트레이트계 물질을 포함하지 않는 비교예 8은 실시예 대비 가소화 효율이 저하되고, 신율 및 흡수속도가 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 아세틸트리부틸 시트레이트를 포함하는 비교예 9는 실시예 대비 내열성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

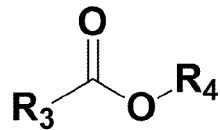
## 청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로hex산-1,4-디에스터계 물질;  
 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 에폭시화 알킬  
 에스터 조성물; 및  
 하기 화학식 3으로 표시되는 시트레이트계 물질을 포함하는 가소제  
 조성물:

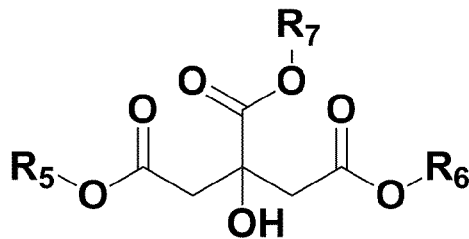
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 화학식 3에서,  
 $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 탄소수 8인 알킬기이고,  
 $R_3$ 는 1 이상의 에폭시기를 포함하는 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고,  
 $R_4$  내지  $R_7$ 은 각각 독립적으로 탄소수 4 내지 10의 알킬기이다.

- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
 상기  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 n-옥틸기, 이소옥틸기 및  
 2-에틸헥실기로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 요오드가가 3.5 I<sub>2</sub>g/100 g 미만인  
 것인 가소제 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 옥시란 함유율(Oxirane Content,  
 O.C.)이 3.5 % 이상인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,

상기 R<sub>4</sub>는 부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 헥실기, 이소헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 이소노닐기, 데실기, 이소데실기 및 2-프로필헵틸기로 이루어진 군에서 선택된 것인 가소제 조성물.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
상기 R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 4 내지 8의 알킬기인 것인 가소제 조성물.

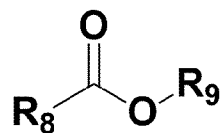
[청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
상기 R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 5 내지 10의 알킬기인 것인 가소제 조성물.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
상기 R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, n-헵틸기, 이소헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, 이소노닐기, 2-프로필헵틸기 및 이소데실기로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것인 가소제 조성물.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,  
상기 가소제 조성물은  
상기 가소제 조성물의 총 중량에 대하여,  
상기 사이클로헥산-1,4-디에스터계 물질 10 내지 90 중량%; 및  
상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물 5 내지 70 중량%; 및  
상기 시트레이트계 물질 5 내지 70 중량%을 포함하는 가소제 조성물.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,  
상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은  
상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1 종 이상 포함하는 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하고,  
하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 1 종 이상 포함한 포화지방산 알킬 에스터 조성물을 더 포함하는 것인 가소제 조성물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,  
R<sub>8</sub>은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고,  
R<sub>9</sub>은 탄소수 4 내지 10의 알킬기이다.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
상기 R<sub>4</sub>의 알킬기의 탄소수와, 상기 R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>의 알킬기의 평균 탄소수의 합은 10 내지 15인 것인 가소제 조성물.

[청구항 12] 수치 100 중량부; 및  
청구항 1에 따른 가소제 조성물을 5 내지 150 중량부로 포함하는 수치

조성물.

- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,  
상기 수지는 스트레이트 염화비닐 중합체, 페이스트 염화비닐 중합체,  
에틸렌초산비닐 공중합체, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 폴리케톤,  
폴리스티렌, 폴리우레탄, 천연고무, 합성고무 및 열가소성 엘라스토머로  
이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것인 수지 조성물.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/006637

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/12(2006.01)i, C08K 5/11(2006.01)i, C08K 5/1515(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K 5/00; B32B 27/12; B32B 27/30; C07C 67/62; C08J 3/18; C08J 9/04; C08K 5/092; C08K 5/10; C08K 5/15; C08L 27/06; C08K 5/12; C08K 5/11; C08K 5/1515

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above  
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google &amp; Keywords: plasticizer, cyclohexane-1,4-diester, epoxidized alkyl ester, citrate

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0047221 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 02 May 2016 See claims 1-3, 5-6.	1-13
Y	KR 10-2017-0141599 A (LG CHEM, LTD.) 26 December 2017 See claims 1-3, 5, 8, 11-12; and paragraphs [0139], [0171], [0198]-[0204].	1-13
A	KR 10-2017-0121059 A (LG CHEM, LTD.) 01 November 2017 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2015-0131016 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.) 24 November 2015 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2014-0116371 A (GALATA CHEMICALS, LLC.) 02 October 2014 See the entire document.	1-13
A	JP 2016-022708 A (HIRAOKA & CO., LTD.) 08 February 2016 See the entire document.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 SEPTEMBER 2019 (09.09.2019)

Date of mailing of the international search report

09 SEPTEMBER 2019 (09.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/006637**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0047221 A	02/05/2016	CN 107075218 A	18/08/2017
		EP 3211029 A1	30/08/2017
		EP 3211029 A4	23/05/2018
		KR 10-1889540 B1	17/08/2018
		WO 2016-064125 A1	28/04/2016
KR 10-2017-0141599 A	26/12/2017	CN 108350215 A	31/07/2018
		EP 3342810 A1	04/07/2018
		EP 3342810 A4	12/12/2018
		KR 10-1833175 B1	27/02/2018
		TW 201815930 A	01/05/2018
		US 2018-0319953 A1	08/11/2018
		WO 2017-217738 A1	21/12/2017
KR 10-2017-0121059 A	01/11/2017	CN 107709429 A	16/02/2018
		CN 107849299 A	27/03/2018
		EP 3293225 A1	14/03/2018
		EP 3293225 A4	09/05/2018
		EP 3293226 A1	14/03/2018
		EP 3293226 A4	02/05/2018
		KR 10-2017-0121060 A	01/11/2017
		TW 201806923 A	01/03/2018
		TW 201806924 A	01/03/2018
		US 2018-0163018 A1	14/06/2018
		US 2018-0171103 A1	21/06/2018
		WO 2017-183876 A1	26/10/2017
		WO 2017-183877 A1	26/10/2017
KR 10-2015-0131016 A	24/11/2015	BR 112015019581 A2	18/07/2017
		CA 2904869 A1	25/09/2014
		CN 105008447 A	28/10/2015
		EP 2970634 A1	20/01/2016
		EP 2970634 B1	04/01/2017
		JP 2016-518472 A	23/06/2016
		JP 6461079 B2	30/01/2019
		MX 2015012532 A	12/01/2016
		US 2015-0368431 A1	24/12/2015
		WO 2014-149723 A1	25/09/2014
KR 10-2014-0116371 A	02/10/2014	AR 088344 A1	28/05/2014
		BR 112014008711 A2	30/05/2017
		CA 2851637 A1	18/04/2013
		CA 2851637 C	19/06/2018
		CN 103975011 A	06/08/2014
		EP 2766420 A1	20/08/2014
		EP 2766420 A4	19/08/2015
		EP 2766420 B1	18/01/2017
		ES 2619029 T3	22/06/2017
		HK 1201284 A1	28/08/2015

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/006637**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 2014-528513 A	27/10/2014
		JP 6151260 B2	21/06/2017
		KR 10-2003950 B1	25/07/2019
		MX 2014004463 A	14/04/2015
		MX 354341 B	27/02/2018
		SG 10201508216W A	27/11/2015
		SG 11201401469R A	30/07/2014
		US 2014-0309345 A1	16/10/2014
		US 9321901 B2	26/04/2016
		WO 2013-055961 A1	18/04/2013
JP 2016-022708 A	08/02/2016	JP 6383926 B2	05/09/2018

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/12(2006.01)j, C08K 5/11(2006.01)i, C08K 5/1515(2006.01)j**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 C08K 5/00; B32B 27/12; B32B 27/30; C07C 67/62; C08J 3/18; C08J 9/04; C08K 5/092; C08K 5/10; C08K 5/15; C08L 27/06; C08K 5/12; C08K 5/11; C08K 5/1515

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN (Registry, Caplus), Google & 키워드: 가소제(plasticizer), 사이클로헥산-1,4-디에스터계(cyclohexane-1,4-diester), 에폭시화 알킬 에스터(epoxidized alkyl ester), 시트레이트(citrate)

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0047221 A (한화케미칼 주식회사) 2016.05.02 청구항 1-3, 5-6 참조.	1-13
Y	KR 10-2017-0141599 A (주식회사 엘지화학) 2017.12.26 청구항 1-3, 5, 8, 11-12; 및 단락 [0139], [0171], [0198]-[0204] 참조.	1-13
A	KR 10-2017-0121059 A (주식회사 엘지화학) 2017.11.01 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0131016 A (다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨) 2015.11.24 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0116371 A (갈라타 케미컬스, 엘엘씨) 2014.10.02 전체 문헌 참조.	1-13
A	JP 2016-022708 A (HIRAOKA & CO., LTD.) 2016.02.08 전체 문헌 참조.	1-13

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌, 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌, 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 09월 09일 (09.09.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 09월 09일 (09.09.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0047221 A	2016/05/02	CN 107075218 A	2017/08/18
		EP 3211029 A1	2017/08/30
		EP 3211029 A4	2018/05/23
		KR 10-1889540 B1	2018/08/17
		WO 2016-064125 A1	2016/04/28
KR 10-2017-0141599 A	2017/12/26	CN 108350215 A	2018/07/31
		EP 3342810 A1	2018/07/04
		EP 3342810 A4	2018/12/12
		KR 10-1833175 B1	2018/02/27
		TW 201815930 A	2018/05/01
		US 2018-0319953 A1	2018/11/08
		WO 2017-217738 A1	2017/12/21
KR 10-2017-0121059 A	2017/11/01	CN 107709429 A	2018/02/16
		CN 107849299 A	2018/03/27
		EP 3293225 A1	2018/03/14
		EP 3293225 A4	2018/05/09
		EP 3293226 A1	2018/03/14
		EP 3293226 A4	2018/05/02
		KR 10-2017-0121060 A	2017/11/01
		TW 201806923 A	2018/03/01
		TW 201806924 A	2018/03/01
		US 2018-0163018 A1	2018/06/14
		US 2018-0171103 A1	2018/06/21
		WO 2017-183876 A1	2017/10/26
		WO 2017-183877 A1	2017/10/26
KR 10-2015-0131016 A	2015/11/24	BR 112015019581 A2	2017/07/18
		CA 2904869 A1	2014/09/25
		CN 105008447 A	2015/10/28
		EP 2970634 A1	2016/01/20
		EP 2970634 B1	2017/01/04
		JP 2016-518472 A	2016/06/23
		JP 6461079 B2	2019/01/30
		MX 2015012532 A	2016/01/12
		US 2015-0368431 A1	2015/12/24
		WO 2014-149723 A1	2014/09/25
KR 10-2014-0116371 A	2014/10/02	AR 088344 A1	2014/05/28
		BR 112014008711 A2	2017/05/30
		CA 2851637 A1	2013/04/18
		CA 2851637 C	2018/06/19
		CN 103975011 A	2014/08/06
		EP 2766420 A1	2014/08/20
		EP 2766420 A4	2015/08/19
		EP 2766420 B1	2017/01/18
		ES 2619029 T3	2017/06/22
		HK 1201284 A1	2015/08/28

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 2014-528513 A	2014/10/27
		JP 6151260 B2	2017/06/21
		KR 10-2003950 B1	2019/07/25
		MX 2014004463 A	2015/04/14
		MX 354341 B	2018/02/27
		SG 10201508216W A	2015/11/27
		SG 11201401469R A	2014/07/30
		US 2014-0309345 A1	2014/10/16
		US 9321901 B2	2016/04/26
		WO 2013-055961 A1	2013/04/18
JP 2016-022708 A	2016/02/08	JP 6383926 B2	2018/09/05